COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-SIXIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1978

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1978

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'équilibre de solutions aqueuses de chlorures d'alkyl ammonium avec des gels de dextranne réticulés* [1] *: mesure de la première et de la seconde concentration micellaire critique.* Note (*) de **René R. Durand** et **Robert Coudert,** présentée par M. René Lucas.

On mesure les première et seconde concentrations micellaires critiques d'une série de chlorures d'alkyl ammonium à chaîne aliphatique normale courte (5 à 10 carbones) par étude de leur coefficient de partage entre la solution aqueuse extérieure et le gel avec lequel elle est en équilibre. On utilise les gels « Sephadex » G 25, G 50, G 75 et G 100.

The first and second critical micellar concentration of a series of alkyl ammonium chlorides with a short straight aliphatic chain (5 to 10 C) have been measured by studying their coefficient of distribution between the external aqueous solution and the gel with which it is in balance. We have used "Sephadex" Gels G 25, G 50, G 75 *and* G 100.

L'un de nous, en collaboration avec Y. Wormser, a précédemment montré que l'étude de l'équilibre de solutions aqueuses d'une série d'alcanoates de sodium avec des gels « Sephadex » [1] permettait de retrouver de façon simple leur première concentration micellaire critique (CMC_1) [2] et de mesurer pour chacun d'eux la deuxième concentration micellaire critique (CMC_2) [3].

Dans le présent travail, nous étudions l'équilibre des solutions aqueuses d'une série de chlorures d'alkyl ammonium à chaîne aliphatique normale (de cinq à dix carbones) avec des gels « Sephadex » G 25, G 50, G 75 et G 100. Cette étude permet la mesure des CMC_1 et CMC_2. La généralisation systématique de cette notion de CMC_2, est, à notre connaissance, nouvelle pour ces électrolytes colloïdaux cationiques pour lesquels la CMC_2 n'a été évoquée que pour le chlorure de dodécyl ammonium [4].

Les chlorhydrates sont préparés en faisant barboter un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution dans l'éther anhydre de l'amine fraîchement redistillée jusqu'à sa neutralisation complète. Chaque chlorhydrate, insoluble dans le milieu, est séparé facilement par filtration. Ils sont séchés sous vide, après recristallisation à point de fusion constant, en bon accord avec la littérature.

Nous appliquons la méthode et le calcul précédemment utilisés qui supposent que le partage entre les deux phases est attribué à un effet d'exclusion stérique largement prédominant par rapport à une absorption à la surface du gel; on a une « dissolution » [5], au sein du gel lui-même.

Les différentes courbes (*fig.* 1 et 2) qui traduisent la variation de la concentration du sel en équilibre avec le gel (m_g) en fonction de la concentration du sel dans la solution extérieure (m_s) montrent deux cassures très nettes dans le cas des chlorures d'alkyl ammonium de C_6 à C_{10} avec le gel G 50 et en C_5 avec le gel G 25. En revanche, l'étude du chlorure de décyl ammonium en présence du gel G 100 donne une droite (*d, fig.* 2). Toutes ces courbes ont la même allure générale et présentent, comme pour les alcanoates, trois domaines de variation de m_g en fonction de m_s définis par les segments OA, AB et BC (*fig.* 2), dont la pente correspond au coefficient de partage, soit respectivement K_1, K_2 et K_3.

Le coefficient K_1 est à peu près constant : 0,945 ± 0,015 pour la série de composés étudiés avec G 50. Le domaine de fractionnement de ce gel (1 500-30 000), montre que pour toute molécule de masse molaire inférieure à 1 500, la répartition est identique entre le gel et la solution surnageante et que le coefficient de partage doit être égal à 1. Nous admettrons

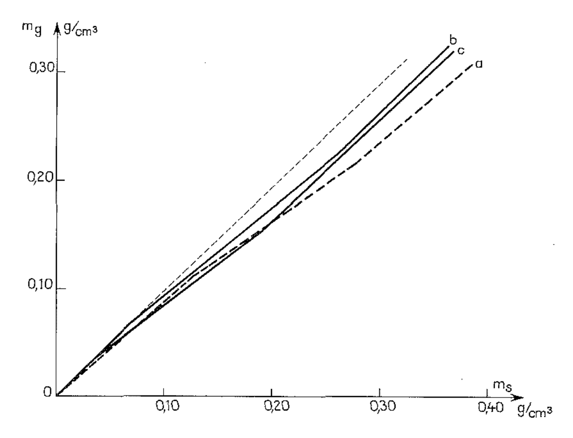


Fig. 1. – Concentration m_g du chlorure d'alkyl ammonium dans le gel en fonction de la concentration m_s dans la solution extérieure. *a*, chlorure de pentyl ammonium et gel « Sephadex » G 25; *b*, chlorure d'hexyl ammonium et gel « Sephadex » G 50; *c*, chlorure d'heptyl ammonium et gel « Sephadex » G 50.

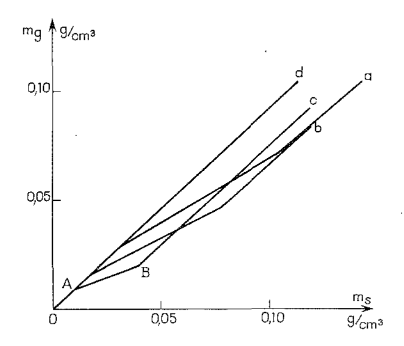


Fig. 2. – Concentration m_g du chlorure d'alkyl ammonium dans le gel en fonction de la concentration m_s dans la solution extérieure. *a*, chlorure d'octyl ammonium et gel « Sephadex » G 50; *b*, chlorure de nonyl ammonium et gel « Sephadex » G 50; *c*, chlorure de décyl ammonium et gel « Sephadex » G 50; *d*, chlorure de décyl ammonium et gel « Sephadex » G 100.

que l'écart avec l'unité est dû à une préassociation avant la CMC_1, en accord avec ce qui a été trouvé par Ekwall ([6]) pour l'octanoate de sodium et confirmé récemment ([7]), ainsi que pour le dodécylsulfate de sodium où l'agrégation correspond à un dimère ([8]). L'invariabilité de K_1 montre que le degré d'association avant la CMC_1 est le même pour tous les chlorures d'alkyl ammonium étudiés.

K_2 diminue lorsque l'on passe du chlorure d'hexyl ammonium au chlorure de décyl ammonium; il est de 0,81 pour le sel en C_6, de 0,79 pour celui en C_7 : la variation est très

faible; par contre au-delà de C_7 elle devient importante : 0,60 pour C_8, 0,52 pour C_9, 0,38 pour C_{10}, ce qui montre que la tendance à la micellisation est nettement favorisée à partir de C_8. La diminution de K_2 correspond à une augmentation de la taille de la micelle, ceci s'accordant bien avec l'idée d'une micelle sphérique, qui avait été envisagée pour les carboxylates de sodium au voisinage de la CMC_1 [(9), (10)]. Le coefficient K_3, très supérieur à K_2 est sensiblement identique pour tous les composés étudiés et du même ordre que K_1, bien que légèrement inférieur. Ceci met en évidence un changement de la forme micellaire à partir de la CMC_2.

L'équilibre de la solution aqueuse de chlorure de décyl ammonium avec le gel G 100 ne permet pas de mettre en évidence la CMC_1 ni la CMC_2 alors que les points singuliers A et B existent pour ce même sel avec le gel G 50 plus réticulé. L'équilibre avec le gel G 75 de réticulation intermédiaire se représente par une courbe dont la zone correspondant au segment AB montre un coefficient de partage plus faible, mais sans permettre la mesure précise des CMC_1 et CMC_2.

Les différents résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau où les CMC sont exprimées en molarité.

TABLEAU

Chlorhydrate	CMC_1	CMC_2
$C_5H_{11}NH_2$, HCl	0,92	2,25
$C_6H_{13}NH_2$, HCl	0,50	1,90
$C_7H_{15}NH_2$, HCl	0,26	1,25
$C_8H_{17}NH_2$, HCl	0,17	0,62
$C_9H_{19}NH_2$, HCl	0,083	0,44
$C_{10}H_{21}NH_2$, HCl	0,046	0,21

Les valeurs obtenues pour les CMC_1 des chlorures d'alkyl ammonium sont du même ordre de grandeur que celles connues pour les CMC_1 des carboxylates de sodium (11) ayant un même nombre de groupes CH_2 dans la chaîne aliphatique; elles sont également en bon accord avec les deux valeurs connues : 0,175 M pour le chlorure d'octyl ammonium (12); 0,034 pour le chlorure de décyl ammonium (en présence de NaCl 0,1 M) (13).

Les résultats obtenus montrent qu'il existe pour les chlorures d'alkyl ammonium une seconde concentration micellaire critique comme pour les alcanoates de sodium et que le développement de la croissance micellaire en solution aqueuse est comparable dans les deux cas.

(*) Séance du 28 novembre 1977.

(1) « Sephadex », marque déposée par « Pharmacia », Uppsala, Suède.

(2) Y. Wormser et R. R. Durand, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1485.

(3) R. R. Durand et Y. Wormser, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1658.

(4) Kh. M. Aleksandrovich, E. F. Korshuk et E. V. Stel'chenok, *Kolloïdn. Zh.*, 37, (2), 1975, p. 328-331.

(5) R. Audebert, *Analusis*, 4, (9), 1976, p. 399-406.

(6) P. Ekwall, *Wiss.*, Z. Friedrich Schiller Univ., Jena, Math. Naturwiss, 14, 1965, p. 181.

(7) B. Lindman et B. Brun, *J. Colloïd Interface Sc.*, 42, 1973, p. 388.

(8) N. Kamenka, B. Lindman et B. Brun, *Colloïd. and Polymer. Sc.*, 252, 1974, p. 150.

([9]) R. R. Durand et P. Cordier, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 533-540.
([10]) P. Ekwall et P. Hornberg, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 455-468 et 573-583.
([11]) R. R. Durand, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 101-104.
([12]) J. C. Eriksson, A. Hohansson et Andersson, *Acta Chem. Scand.*, 20, (8), 1966, p. 2301-2304.
([13]) Anacker, Geer, Richard, Eylar et Edwin, *J. Phys. Chem.*, 75, (3), 1971, p. 369-374.

R. R. D. : *Université Paris-XIII, U.E.R. de Médecine,*
Laboratoire de Chimie colloïdale,
74, *rue Marcel Cachin,* 93000 *Bobigny;*

R. C. : *Université de Tours, Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie générale et minérale,
Parc Grandmont, 37200 *Tours.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par viscosité et autodiffusion des agrégats inversés dans les systèmes di (2 éthylhexyl) sulfosuccinate de sodium-eau-hydrocarbures.* Note (*) de **Jacques Rouvière, Jean-Marie Couret, Régis Marrony** et **Jean-Louis Dejardin,** présentée par M. Pierre Rouard.

L'addition d'eau aux solutions binaires AOT-*n*-heptane ou *n*-décane favorise l'agrégation du détergent. La présence de chlorure de sodium diminue la viscosité de ces solutions en induisant une forme plus sphérique des micelles formées.

Addition of water to AOT-*n-heptane or* AOT-*n-decan binary solutions increases the aggregation of surfactant. The* NaCl *added to* AOT-*decan water ternary system decreases the relative viscosity of the solutions inducing a spherical form for the micelles.*

L'AOT, très soluble dans de nombreux solvants organiques [(1), (2)] tels que les hydrocarbures, donne par addition d'eau une vaste phase $L_{\angle}$, domaine des micelles inverses. Les agrégats ainsi formés possèdent un cœur contenant les groupements polaires SO_3Na des molécules d'AOT; les chaînes hydrocarbonées orientées vers l'extérieur sont en contact avec le solvant organique. Les solutions AOT-solvant organique peuvent dissoudre de grandes quantités d'eau [(1), (3)]. De nombreux auteurs [(1), (4), (5)] ont signalé différents types d'hydratation : les premières molécules d'eau apparaissent fortement liées au cation du tensioactif, ensuite l'eau prend des propriétés plus normales.

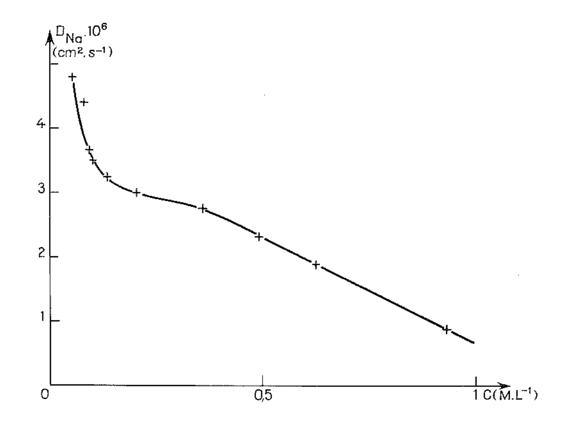


Fig. 1. — Coefficient d'autodiffusion du sodium D_{Na} en fonction de la concentration en AOT pour le système binaire AOT-*n*-heptane.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Le coefficient d'autodiffusion de translation du Na est déterminé par la technique du capillaire ouvert à une extrémité décrite par Anderson et Saddington (6). Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre de type « Ubbelohde : Fica Viscomatic MS » et celles de densité au moyen d'un densimètre « DMA 02C ». La température des solutions est fixée à 25°C dans toutes les expériences. L'AOT utilisé est d'origine « Fluka A.G. », qualité purum, purifié au laboratoire. La pureté du produit a été contrôlée par microanalyse et par des méthodes spectrales.

RÉSULTATS. — La figure 1 représente la variation de D_{Na}, coefficient d'autodiffusion du sodium en fonction de la concentration en AOT pour le mélange binaire AOT-*n*-heptane.

On peut distinguer sur la courbe trois régions :

— la première, jusqu'à une concentration de 0,1 $M.l^{-1}$, traduit une agrégation croissante des molécules d'AOT;

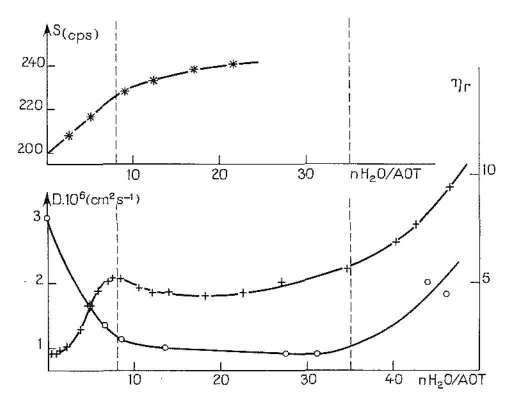


Fig. 2. — Représentation de : *, $\delta_{(cps)}$ déplacement chimique des protons de l'H_2O (par rapport au CH_3 de l'heptane, rapport molaire AOT/heptane = 0,0349: ○. D_{Na} coefficient d'autodiffusion du Na (concentration en AOT 0,20 $M.l^{-1}$): +, η_r viscosité relative de la solution, rapport molaire AOT/heptane = 0,0721, en fonction du rapport molaire $n = (H_2O)/(AOT)$ pour les mélanges ternaires AOT-*n*-heptane-eau.

— ensuite pour des concentrations comprises entre 0,1 et 0,35 $M.l^{-1}$, la valeur de D_{Na} constante semble indiquer une agrégation invariante dans ce domaine;

— enfin, au-delà de 0,35 $M.l^{-1}$, le coefficient D_{Na} décroît ce qui peut s'expliquer par un effet d'encombrement du milieu autour de la particule diffusante.

TABLEAU

Estimation du coefficient de forme k_1 à partir de la viscosité intrinsèque (η) *et du volume molaire* V_2 *de la substance micellaire* (AOT + *n*-H_2O) *pour les solutions* AOT-*hydrocarbure-eau. Évolution de k_1 en fonction de la salinité de l'eau*

Solvant	*n*-H_2O/AOT	V_2 (l. $Mole^{-1}$)	(η) (l. $Mole^{-1}$)	k_1	*a/b* ([a])	*a/b* ([b])
n-heptane	0	0,393	1,1	2,8	1,8	1,9
	22,6	0,827	2,3	2,8	1,8	1,9
	39,6	1,097	3,55	3,2	2,4	2,6
n-décane	18,8	0,732	2,2	3,0	2,1	2,3
	19,2	–	–	–	–	–
	(NaCl 0,2 M)	0,736	1,9	2,6	1,4	1,4
	10,9	–	–	–	–	–
	(NaCl 0,5 M)	0,586	1,4	2,4	1	1
Sphère théorique				2,5	1	1

([a]) *a/b*, rapport d'axe dans l'hypothèse d'éllipsoïdes de révolution allongés.

([b]) *a/b*, rapport d'axe dans l'hypothèse d'éllipsoïdes de révolution aplatis.

L'addition d'eau aux solutions binaires AOT-*n*-heptane modifie les agrégats présents dans ces solutions (*fig.* 2).

L'utilisation des techniques suivantes : autodiffusion du Na, viscosité et RMN, permet de mettre en évidence trois domaines d'agrégation fonction de *n* nombre d'hydratation de l'AOT : $n=(H_2O)/(AOT)$:

(*a*) de $n=0$ à 8-10 moles d'H_2O/AOT, l'addition d'eau fait chuter la valeur de D_{Na}, ce qui prouve la formation de micelles inverses de taille supérieure aux agrégats initiaux anhydres;

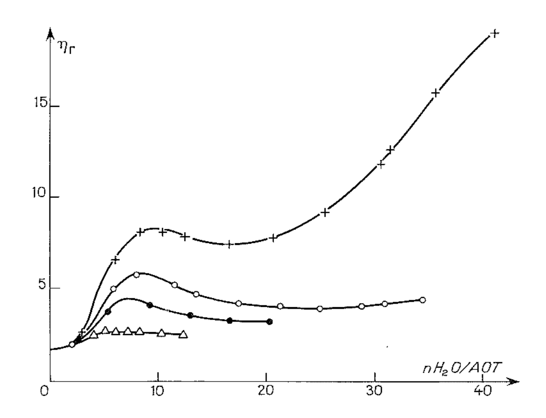


Fig. 3. — Système AOT-Décane-eau-NaCl, viscosité relative η_r en fonction de *n*. La concentration en NaCl est respectivement de : +, 0; ○, 0,1; ●, 0,2; △, 0,5 mole par litre d'eau.

(*b*) de $n=10$ à 35 moles H_2O/AOT, les valeurs constantes de D_{Na} et de la viscosité relative indiquent une forme et une taille des micelles, indépendantes de l'hydratation;

(*c*) au-delà de 35 moles H_2O/AOT, l'augmentation de D_{Na} est liée à un nouveau type d'hydratation qui facilite la migration des ions Na^+.

Les mesures des densités des solutions AOT-*n*-heptane-H_2O et AOT-*n*-décane-H_2O (+ClNa) à des rapports molaires *n* constants ont permis la détermination des volumes molaires partiels de l'ensemble (AOT + *n* H_2O) considéré comme la matière micellaire. En effet, les courbes $V=f(X_2)$ sont des droites. On observe dans tous les cas l'additivité des volumes du solvant et de la matière micellaire (AOT + *n* H_2O + ClNa éventuellement).

L'extrapolation des courbes obtenues à partir des formules empiriques de viscosité [[7], [8], [9]] a permis la détermination de la viscosité intrinsèque (η) pour les différents degrés d'hydratation.

Le coefficient de forme k_1 est déduit de la formule

$$(\eta)=k_1 V_2 \quad ([10]).$$

Les résultats relatifs au ternaire AOT-*n*-heptane-H_2O sont portés sur le tableau.

La figure 3 représente la viscosité relative η_r en fonction de *n* pour des solutions AOT-décane-eau ClNa dans lesquelles le rapport molaire (AOT) (décane) = 0,0934; la concentration initiale de l'AOT est égale à 0,40 mole.l^{-1} en l'absence d'eau.

L'allure de la courbe est similaire à celle de l'heptane lorsqu'il n'y a pas de sel. Par contre, on peut constater (*fig*. 3) que l'addition de sel (ClNa) dans la solution :

– diminue la solubilité maximale de l'eau;

– diminue fortement la viscosité;

– induit une forme plus sphérique pour les micelles (tableau).

Des mesures de relaxation de biréfringence électrique (effet Kerr) sont entreprises pour vérifier ces résultats.

(*) Séance du 7 novembre 1977.

(1) P. Ekwall, L. Mandell et K. Fontell, *J. Colloid Interface Sc.*, 33, n° 2, 1970, p. 216.
(2) J. B. Peri, *J. Colloid Interface Sc.*, 29, n° 6, 1969, p. 8.
(3) W. Higuchi et J. Mistra, *J. Pharm. Sc.*, 51, n° 5, 1962, p. 455.
(4) M. B. Mathews et E. Hirshorn, *J. Colloid Interface Sc.*, 8, 1953, p. 86.
(5) A. Kitahara, K. Watanabe, K. Kon-No et T. Ishikawa, *J. Colloid Interface Sc.*, 29, 1969, p. 1.
(6) J. A. Anderson et K. Saddington, *J. Amer. Chem. Soc.*, suppl. n° 2, 1949, p. 5281.
(7) M. L. Huggin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1962, p. 2716.
(8) H. Staudinger et Heuler, *Z. Physik. Chem.*, A 171, 1934, p. 129.
(9) V. Vand, *J. Phys. Chem.*, 52, 1948, p. 277.
(10) J. W. Mehl, J. L. Oncley et R. Simha, *Science*, 29, 1940, p. 132.

J. R. et J.-M. C. : *Laboratoire des Interactions moléculaires, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon*, 34060 *Montpellier Cedex;*

R. M. et J.-L. D. : *Département de Physique statistique et de Rhéologie, Centre universitaire de Perpignan, avenue de Villeneuve*, 66025 *Perpignan.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-dichloroéthane. Mise en évidence d'un clathrate* $C_2H_4Cl_2$, 34 H_2O. Note (*) de **Jean-Claude Rosso, Roland Favier** et **Luce Carbonnel,** présentée par M. Paul Laffitte.

Le diagramme de phases du système binaire H_2O-$C_2H_4Cl_2$ est établi pour la première fois. La formule du clathrate de type II (X . 34 H_2O) est déduite de l'étude calorimétrique des deux invariants auxquels il participe : une eutexie à −35°C et une péritexie à −0,4°C. La très faible solubilité réciproque des deux constituants est responsable d'une monotexie qui associe deux liquides et la glace à une température à peine supérieure à celle de la péritexie.

Phase diagram of the system H_2O-$C_2H_4Cl_2$ *is studied by thermal analysis (increasing temperature method). A clathrate hydrate is met; eutectic reaction and peritectic decomposition are observed. Calorimetric study of the invariants shows that clathrate formula is* X . 34 H_2O. *Results are controlled by radiocrystallography.*

La recherche et l'identification d'hydrates clathrates que nous avons entreprises depuis quelques années nous ont conduits à examiner successivement les systèmes binaires que l'eau forme avec des éthers [1], des aldéhydes [2], des hétérocycles azotés [3] et des dérivés halogénés [4] de diamètres de Van der Waals compris entre 5 et 7 Å.

Les dérivés halogénés des premiers carbures aliphatiques sont connus depuis longtemps comme générateurs de clathrates. En 1883, M. de Forcrand publiait aux *Annales de Chimie et de Physique* un mémoire intitulé *Recherches sur les hydrates sulfhydrés* [5]. Il y relatait la caractérisation et l'analyse de cristaux cubiques d'hydrates doubles d'hydrure de soufre et de 31 halogénures d'alkyles et leur attribuait la formule M . 2 H_2S . 23 H_2O.

On sait aujourd'hui [6] que les clathrates cubiques de type II répondent à la formule 8 X . 16 Y . 136 H_2O. Stabilisés par la présence du « gaz de secours » Y, ils sont plus solides que les hydrates simples 8 X . 136 H_2O. Cependant, en établissant les diagrammes de phases des systèmes binaires : H_2O-CH_2Cl_2; H_2O-$CHCl_3$ et H_2O-CCl_4 [7], nous avons circonscrit le domaine d'existence de clathrates se décomposant péritectiquement à peine au-dessous de 0°C. L'examen calorimétrique des invariants, basé sur la construction graphique de Tammann nous a, dans les trois cas, amenés à les formuler X . 34 H_2O : soit 4 X . 136 H_2O. Nous avons émis l'hypothèse que, dans ce cas, l'occupation des 8 sites hexakaïdécaedriques ménagés dans la maille cubique, formée par l'enchaînement des 136 molécules d'eau, n'est qu'à moitié réalisée [1].

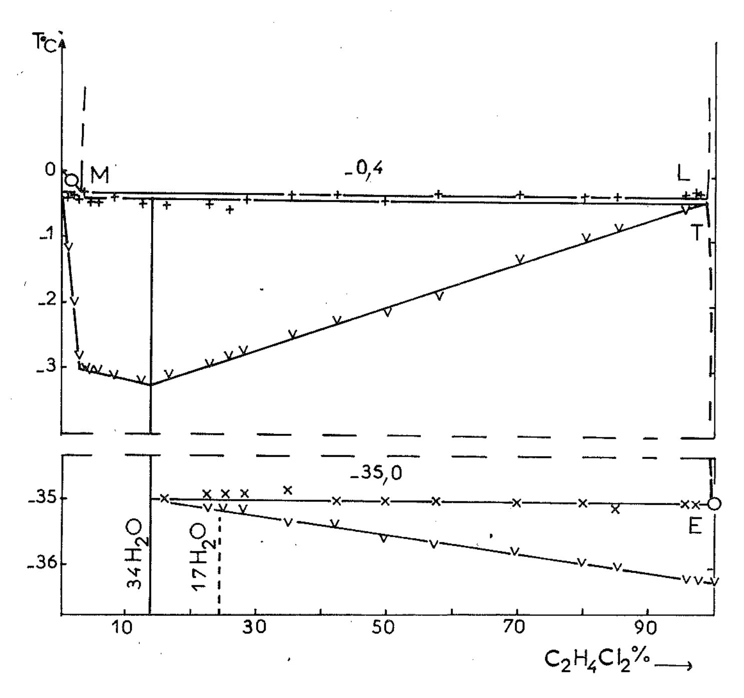
Nous poursuivons cette étude par le système binaire H_2O-$C_2H_4Cl_2$ dont le diagramme de phases n'avait jamais été abordé. La mise en évidence du clathrate de type II : $C_2H_4Cl_2$. 34 H_2O fait l'objet de la présente Note.

Le dichloroéthane utilisé est un produit «Prolabo RP » anhydre, il cristallise facilement par trempe dans l'azote liquide; son point de fusion à −35°C est conforme aux indications des tables de constantes [7].

L'exploitation systématique du binaire par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges bien cristallisés de masses constantes [8] nous a permis d'établir le diagramme de phases reproduit sur la figure. La composition pondérale est portée en abscisses; en ordonnées, l'échelle des températures, exprimée en degrés Celsius, a été interrompue dans la zone où ne se produit aucun phénomène invariant.

La formule de la combinaison formée par les constituants est déduite de l'exploitation des deux invariants auxquels elle participe.

LES INVARIANTS. — *Eutexie à* −35°C. — Les courbes d'analyse thermique fournies par les mélanges dont les points figuratifs sont visibles sur la figure se partagent en deux lots : celui dont les teneurs sont inférieures à 15 p. cent et qui n'accusent aucun accident thermique



×, eutexie; +, péritexie et monotexie; ○, fin de fusion; v, long. de palier.

avant −0,4°C et celui des compositions supérieures dont les thermogrammes présentent tous un palier d'invariance de longueur croissant avec la concentration à −35,0°C.

Le graphique de Tammann est tracé en portant les longueurs de paliers à partir de l'horizontale d'eutexie prise comme origine. On voit qu'il s'agit d'un cas limite puisque la composition du liquide E est pratiquement confondue avec le point figuratif du dichloroéthane pur, et la température d'eutexie avec celle de fusion de ce corps.

L'équilibre invariant isobare qui intervient s'écrit donc :

à −35°C : Hydrate (13,9 p. cent) + $DCE_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf}}$ Liq. E (100 p. cent).

Péritexie et monotexie −0,4°C. — Nous avons déjà noté que lorsqu'un corps très peu soluble forme un clathrate, la décomposition péritectique de cette combinaison est immédiatement suivie d'une monotexie [(4), (2) et (9)]. Le diagramme des effets thermiques ne présente pas la forme triangulaire classique mais prend celle d'un quadrilatère somme de deux triangles ayant un côté commun, les abscisses des sommets des angles obtus indiquant

la composition des phases intermédiaires ([10]). Les paliers sont pratiquement confondus, mais pour respecter la loi des phases, nous écrirons les deux réactions successives

$$\text{Péritexie à } -0{,}4^\circ\text{C : Hydrate (13,9 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Glace} + \text{Liq. T (98,5 p. cent)}$$

$$\text{Monotexie à } -(0{,}4+\varepsilon)^\circ\text{C : Glace} + \text{Liq. L (98 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Liq. M (3 p. cent).}$$

L'hydrate comportant 13,9 p. cent de dichloroéthane a pour formule $C_2H_4Cl_2 . 34\ H_2O$. A titre indicatif nous repérons sur la figure l'abscisse d'une espèce répondant à la formule $C_2H_4Cl_2 . 17\ H_2O$. Si un tel hydrate existait, il aurait pour composition pondérale 24,44 p. cent et le palier d'eutexie se manifesterait seulement au-delà de cette valeur, ce qui est en contradiction avec nos expériences, la même remarque s'applique au double palier de peritexie-monotexie dont le maximum, dans l'hypothèse d'un heptadécahydrate, se situerait à 24,5 au lieu de 14 p. cent.

Le liquidus. — Il est formé de trois parties : la branche de glace (OM-LT) interrompue par l'immense zone de démixtion, celle du clathrate (TE) chutant verticalement entre −0,4 et −35°C; quant à celle correspondant au dépôt du dichloroéthane solide, elle est pratiquement inexistante, ce qui signifie que l'eau est totalement insoluble dans le dérivé chloré au point de fusion de ce dernier.

Le contrôle radiocristallographique a confirmé nos résultats. Le clathrate cristallisé à partir d'une solution à 13,9 p. cent et maintenu pendant 24 h à −20°C, a été pulvérisé dans l'azote liquide et placé sur le porte-échantillon d'un goniomètre lui-même refroidi aux

TABLEAU

Dérivé halogéné	Clathrate Type II	Eutexie X.34 aq + X (s) Liq. E — T (°C)	E (p. cent)	Péritexie X.34 aq Glace + Liq. T — T (°C)	Liq. T (p. cent)	Monotexie Glace + Liq. L Liq. M — T (°C)	Liq. M (p. cent)
CH_2Cl_2	X.34 aq	−95	# 100	−0,8	98	−0,8 + ε	4,5
$CH\ Cl_3$	X.34 aq	−63,5		−0,5	99	−0,5 + ε	3
CCl_4	X.34 aq	−23		−0,2	99,5	−0,2 + ε	2,5
$C_2H_4Cl_2$	X.34 aq	−35		−0,4	98,7	−0,4 + ε	4

environs de −20°C par un jet d'azote. Le diffractogramme fourni par diffraction de la radiation K_α du cuivre est en tout point identique à ceux que nous avons antérieurement décrits et authentifiés par référence au clathrate de type II du tétrahydrofuranne ($THF . 2\ H_2S . 17\ H_2O$) ([11]).

Le tableau permet de comparer les invariants du système binaire eau-dichloroéthane étudiés sous la pression normale à ceux des systèmes eau-$CHCl_2$; eau-$CHCl_3$; eau-CCl_4 que nous avons publiés récemment ([4]).

(*) Séance du 21 novembre 1977.

(1) L. Carbonnel et J.-C. Rosso, *J. Sol. State Chem.*, 8, 1973, p. 304.

(2) J.-C. Rosso, C. Caranoni et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 91.

(3) L. Carbonnel et J.-C. Rosso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1043.

(4) J. Kaloustian, C. Caranoni, J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Rev. Chim. min.*, 13, 1976, p. 334.

(5) M. DE FORCRAND, *Annales de Chimie et de Physique*, 28, 1883, p. 5.
(6) G. A. JEFFREY et R. K. MACMULLAN, *Progress in Inorganic Chemistry*, 8, 1967, p. 43.
(7) *Handbook of Chemistry and Physics*, 54 éd., 1973, CRC Press.
(8) A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, *L'analyse thermique*, Gauthiers-Villars, Paris, 1972.
(9) J. KALOUSTIAN, J.-C. ROSSO et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 249.
(10) L. CARBONNEL, *Thèse*, Paris, 17 avril 1961.
(11) C. W. MAK et R. K. MACMULLAN, *J. Phys. Chem.*, 42, n° 8, 1965, p. 2732.

Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire, U.E.R. scientifique de Luminy,
70, *route Léon-Lachamp*, 13288 *Marseille Cedex* 2.

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrode à membrane solide sensible aux ions mercure* (II) *en solutions aqueuses*. Note (*) de **Claude Bohnke, Jean-Pierre Malugani** et **Guy Robert,** présentée par M. Gaston Charlot.

Un verre appartenant au système $AgPO_3$-HgI_2 est étudié comme membrane dans une électrode sélective des ions Hg^{++} en solutions aqueuses. Cette électrode a une réponse linéaire en fonction du logarithme de la concentration en ions Hg^{++} entre 10^{-1} et 3.10^{-6} ion-gramme.l^{-1} à pH 1. L'influence du pH et la possibilité d'utilisation de cette électrode pour un dosage complexométrique sont mises en évidence.

A glass in the system $AgPO_3$-HgI_2 *is studied as* Hg^{++} *selective membrane electrode in aqueous solutions of* $Hg(NO_3)_2$. *The electrode response is a linear function of the logarithm of* Hg^{++}*-ion molarity in the range* 10^{-1} *to* 3×10^{-6} mol.l^{-1} *at* pH 1. *The* pH*-influence is systematically studied. The electrode gives reproducible results in a complexometric titration.*

Dans le cadre d'un programme consacré aux applications des électrolytes solides, nous nous sommes intéressés, en particulier, aux propriétés analytiques de ces matériaux en solutions aqueuses. Les résultats concernant l'alumine Beta à l'argent ont été exposés par ailleurs [(1), (2)]. La présente étude est consacrée à l'utilisation de matériaux vitreux dans des électrodes sélectives des ions Hg^{++}. L'emploi de matériaux vitreux pour la constitution d'électrodes spécifiques offre un grand intérêt notamment au plan de la technologie de l'élaboration. Malgré cela, les études sur les électrodes sélectives des ions Hg^{++} n'ont porté jusqu'à maintenant que sur des membranes liquides (3) et sur des membranes solides formées de composés cristallisés en mélanges [(4) à (7)] ou dispersés dans une matrice inerte (8). Aucun de ces dispositifs n'a encore été commercialisé.

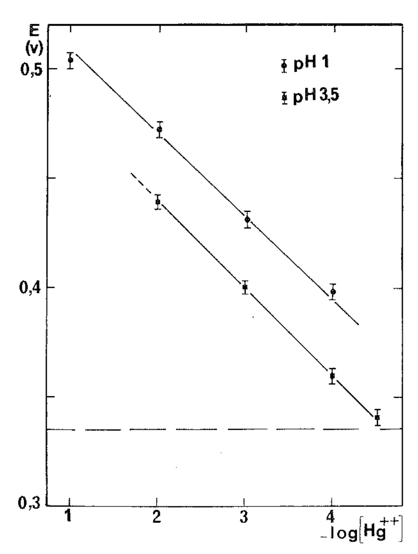


Fig. 1. — Réponse de l'électrode en fonction du cologarithme de la concentration en ion mercure II. Force ionique, 0,3 M; température, 25°C.

Le matériau utilisé dans cette électrode est un verre appartenant au système $AgPO_3$-HgI_2. Le mode de préparation de l'échantillon est analogue à celui décrit auparavant pour d'autres

systèmes vitreux [(9), (10)]. Sa composition est 60 % en mole d'$AgPO_3$ et 40 % en mole pour HgI_2. La conductivité électrique, déterminée par le tracé des diagrammes d'impédance complexe, est voisine de 3.10^{-5} $(\Omega.cm)^{-1}$ à la température ambiante. Les études analytiques ont été effectuées sur un échantillon cylindrique scellé sur un tube de verre pyrex rempli ensuite d'un amalgame argent mercure. Le comportement de l'électrode en milieu aqueux a été étudié par potentiométrie (millivoltmètre « Tacussel Aries 20000 ») sur la chaîne électrochimique

$$Ag \mid Hg_x Ag_{1-x} \mid \text{Verre} \mid Hg(NO_3)_2\ aq \mid \text{Électrode au calomel saturé.}$$

La force ionique a été ajustée à 0,3 M par du nitrate de baryum et la température a été maintenue à 25 ± 0,2°C avec un bain thermorégularisé. Les solutions de nitrate de mercure (II) ont été préparées à partir d'une solution dont la molarité est de 0,94 mole . l^{-1}.

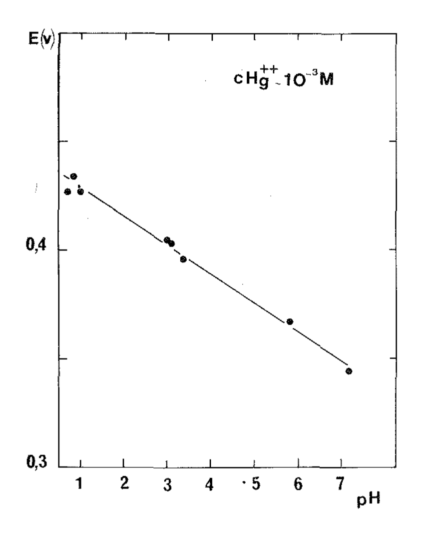


Fig. 2. — Influence du pH sur la réponse de l'électrode.
Force ionique, 0,3 M; température, 25°C.

Sur la figure 1 sont reportées les variations de la tension de l'électrode en fonction du logarithme de la concentration pour les pH 1 et 3,5. Les droites obtenues ont des pentes voisines de 40 mV par décade.

Nous avons étudié ensuite systématiquement l'influence du pH sur la réponse de l'électrode par addition de potasse pour une solution 10^{-3} M en $Hg(NO_3)_2$ de même force ionique que dans le cas précédent. Les résultats sont présentés sur la figure 2.

La variation de la tension de l'électrode en fonction du pH est linéaire, la pente de la droite ayant une valeur de 14 mV par unité de pH. Une variation du même type a été obtenue par Cosofret et coll. (3) qui l'expliquent par la réaction d'hydrolyse des ions mercure II. Nous avons donc retenu comme courbe d'étalonnage celle obtenue à pH 1. Dans ces conditions, la limite de détection est de l'ordre de 3.10^{-6} ion-gramme . l^{-1} $(0,6.10^{-6})$. Nous avons constaté expérimentalement une lente dérive de l'électrode au cours du temps, ce qui limite son intérêt en potentiométrie directe. Une même observation a été faite pour d'autres électrodes spécifiques des ions Hg^{++} en particulier avec celle à membrane

hétérogène AgI . Ag_2S ([4]). Nous avons aussi utilisé cette électrode pour le titrage complexométrique des ions Hg^{++} par le chlorure de sodium. Les résultats sont présentés sur la figure 3. L'expérience montre qu'ils sont très reproductibles.

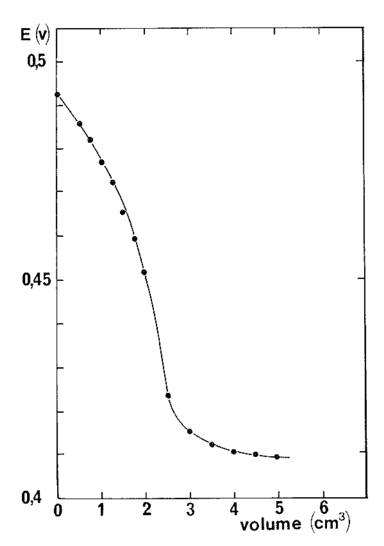


Fig. 3. — Dosage d'une solution 0,1 M en Hg $(NO_3)_2$ par NaCl 10 M. Volume initial, 50 cm^3; pH 1.

La différence entre les valeurs théoriques (29,6 mV par décade à 25°C pour un ion divalent) et expérimentale de la pente des courbes d'étalonnage pourraît être expliquée par un mécanisme mettant en jeu une réaction du type :

$$AgI(m) + Hg^{2+}(sol) \rightleftarrows HgI^{+}(m) + Ag^{+}(sol)$$

comme cela a été proposé pour les membranes hétérogènes AgI-Ag_2S ([4]) et une réaction d'échange des ions Hg^{++} entre la solution et la membrane, puisque la pente se situe entre les valeurs théoriques 59,16 mV par décade et 29,6 mV par décade correspondants à ces deux mécanismes.

(*) Séance du 28 novembre 1977.

([1]) C. Bernard, J. P. Malugani et G. Robert, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 985.
([2]) C. Bernard, C. Bohnke, J. P. Malugani et G. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 410-414.
([3]) V. V. Cosofret et G. E. Baiulescu, *Talanta*, (23), (3), 1976, p. 677-678.
([4]) I. C. Popescu, E. Hopirtean, L. Savici et R. Vlad, *Rev. Roum. Chimie*, 20, (7), 1975, p. 993-999.
([5]) I. Sekerka et J. F. Lechner, *Anal. Lett.*, 9, (12), 1976, p. 1099-1110.
([6]) F. Lancelot et coll., J. Paris et coll. et J. Tacussel et coll., Rapport DGRST 7470550, 1976.
([7]) D. E. Ryan et M. T. Cheung, *Anal. Chim. Acta*, (82), 1976, p. 409-413.
([8]) R. W. Cattral et P. Chin-Poh, *Anal. Chem.*, 48,(3), 1976, p. 552-556.
([9]) J. P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau et G. Robert, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 111.
([10]) J. P. Malugani, A. Wasniewski, M. Doreau et G. Robert, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 99.

Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences, 25030 Besançon Cedex.

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction par voie électrochimique et à l'aide de borohydrures d'hétérocycles azotés renfermant l'enchaînement* O=C–C=O, O=C–C=N– *et* –N=C–C=N–. Note (*) de **Joseph Armand, Yvette Armand** et **Line Boularès,** présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrochimique de la diméthyl-1.4 quinoxalinedione **1**, de la quinoxalinedione **2** et de la diméthoxy-2.3 quinoxaline **3** fournit un ènediol très instable qui conduit à un dérivé dihydro-1.2; dans le cas de **1**, ce dernier composé est lui-même électroréductible selon deux mécanismes. La voltamétrie cyclique a permis de préciser le mécanisme de réduction des pyrazinones étudiées antérieurement ([1]). On donne les résultats de l'action de KBH_4, $NaBH_4$, $LiBH_4$ sur les hétérocycles ci-dessus.

The electrochemical reduction of 1,4-dimethylquinoxalinedione **1**, *quinoxalinedione* **2** *and 2,3-dimethoxyquinoxaline* **3** *leads to very unstable enediols which isomerize into 1,2-dihydro derivatives; in the case of* **1** *the 1,2-dihydro derivative is electrochemically reduced according to two different paths. Cyclic voltametry allowed us to elucidate the reduction mechanism of some previously investigated pyrazinones* ([1]). *Results are given on the reactions of* KBH_4, $NaBH_4$, $LiBH_4$ *on the preceding heterocycles.*

Poursuivant nos études concernant la réduction électrochimique d'hétérocycles azotés ([1]), nous présentons les résultats obtenus avec les quinoxalinediones **1** et **2** et la diméthoxy-2.3 quinoxaline **3**; nous précisons également, grâce à la voltamétrie à balayage linéaire de tension, le mécanisme de réduction des pyrazinones étudiées antérieurement ([1]). D'autre part nous rapportons les premiers résultats de la réduction à l'aide de KBH_4, $NaBH_4$ et $LiBH_4$ des hétérocycles cités et d'autres de structure voisine.

1. Réduction électrochimique. — 1.1. *Diméthyl-1.4 quinoxalinedione* **1** *et quinoxalinedione* **2.** — Ces composés ont fait l'objet d'une étude polarographique ([2]) dans laquelle la plupart des schémas de réduction proposés sont hypothétiques puisqu'on note la quasi-absence d'électrolyses préparatives. En milieu acide **1** présente une vague polarographique de 4 F proche de la décharge des protons ([2]); cette vague diminue de hauteur vers pH 5 et atteint 2 F au-delà de pH 6,5. En milieu alcalin une électrolyse préparative sur 500 mg consomme effectivement 2 électrons par molécule (NaOH 0,1 N; CH_3OH 50 %; V = 100 ml; E = –1,70 V) et fournit le dérivé dihydro-1.2 **4** (F ~ 150°; Rdt 80 %) qui est obtenu sous forme d'un mélange de 2 isomères; à la longue, en milieu alcalin, **4** s'oxyde intégralement en **1.** On pouvait envisager que le produit primaire de réduction soit l'ènediol **5,** aussi avons-nous utilisé la voltamétrie cyclique à balayage linéaire de tension : en opérant à pH 10,27, entre –0,8 et –1,8 V on observe à l'aller le pic cathodique de **1** et au retour, pour $v > 20\ V.s^{-1}$, un pic anodique de E_p proche de celui du pic cathodique de **1.** La hauteur relative du pic anodique croît lorsque v augmente mais reste faible même à grande vitesse de balayage : ainsi à $v = 200\ V.s^{-1}$ on note $E_{p_c} = -1{,}78$ V, $E_{p_a} = -1{,}68$ V, $i_a/i_c = 0{,}1$. La présence du pic anodique permet d'envisager que le produit primaire de réduction soit le composé **5** qui, très instable, s'isomérise rapidement en **4.**

4 n'est pas électroréductible au-delà de pH 7; entre pH 7 et 5 il présente une vague cathodique dont la hauteur croît lorsque le pH diminue pour atteindre environ 2 F à pH 5 ($E_{1/2} = -0{,}9$ V). Une électrolyse préparative de **4** sur 600 mg à pH 5,0 (CH_3OH 50 %; V = 100 ml; E = –1,3 V) fournit le dérivé **6** (F = 75°; Rdt 60 %); on obtient également **6** par électrolyse de **1** dans des conditions voisines après passage de 4 électrons par molécule. Au-dessous de pH 5 le polarogramme de **4** présente une autre vague de $E_{1/2}$ plus positif et dont

la hauteur croît au détriment de la vague de $E_{1/2}$ plus négatif lorsque le pH diminue; simultanément la solution se colore en jaune et l'on note en ultraviolet l'apparition d'une bande de $\lambda_{max} = 400$ nm. Nous pensons que ces phénomènes correspondent à une protonation du groupe $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(CH_3)-$. **4** est d'autant plus instable en milieu acide que le pH est plus bas. Une électrolyse préparative sur 500 mg de **4** à pH 3,35 au niveau de la première vague (CH_3OH 50 %; V = 100 ml; E = −0,60 V) permet d'isoler 230 mg d'un composé **7** (F = 208°) de formule brute $C_{20}H_{24}N_4O_2$ dont la structure est à l'étude.

L'ensemble des résultats est figuré sur les schémas 1 et 2.

1 R = CH_3 +2e⁻ + 2H⁺ ⇌ **5** R = CH_3 → **4** R = CH_3
2 R = H **11** R = H **8** R = H

Schéma 1

4 → (2e⁻ + 2H⁺) **6**
4 → (H⁺) → (2e⁻ + 2H⁺) **7**

Schéma 2

Il faut noter que selon le pH et le potentiel choisi, **4** est susceptible d'être réduit selon deux mécanismes différents. Sur ces schémas, nous ne mentionnons pas la protonation au niveau du groupe $-N(CH_3)-CHOH-$ (pK ~ 6) car, à notre avis, elle n'intervient pas dans les mécanismes de réduction.

1.2. *La quinoxalinedione* **2** *a un comportement différent de celui de* **1.** — En milieu alcalin il avait été montré ([2]) que **2** fournit par électrolyse un dérivé dihydro-1.2 **8** se déshydratant spontanément en quinoxalinone **9**; celle-ci plus réductible que **2** est réduite en dihydro-3.4 quinoxalinone **10.** Nous avons tracé des voltamogrammes à pH 10,25 entre −1,0 et −1,8 V : on observe à l'aller le pic cathodique de **2** et au retour, à $v > 20\ V.s^{-1}$, un pic anodique de hauteur relative faible même à grande vitesse (exemple : $v = 133\ V.s^{-1}$; $E_{p_c} = -1{,}76$ V; $E_{p_a} = -1{,}64$ V; $i_a/i_c = 0{,}08$). Ceci montre la grande instabilité du produit primaire de réduction **11** auquel nous attribuons une structure analogue à celle de **5** (schéma 1).

En milieu acide **2** présente une vague de 4 F; cette vague diminue de hauteur vers pH 6 et atteint 2 F à pH 8 ([2]). Contrairement à ce qui avait été supposé antérieurement ([2]) le mécanisme de réduction en milieu acide n'est pas différent de celui observé en milieu alcalin : en effet une électrolyse préparative sur 500 mg de **2** à pH 2,10 (V = 100 ml; E = −1,05 V) fournit 200 mg du dérivé **10** après passage d'environ 4 électrons par molécule; nous pensons simplement que la vitesse de déshydratation de **8** diminue lorsque le pH croît.

1.3. *Diméthoxy*-2.3 *quinoxaline* **3.** — Ce composé présente une vague proche de la décharge des protons en milieu acide et neutre et proche de celle de Na^+ en milieu alcalin. Sa hauteur, difficile à évaluer en milieu acide est voisine de 4 F en milieu alcalin ([2]). Dans la soude décinormale les électrolyses en solution diluée consomment effectivement 4 électrons par molécule mais les électrolyses préparatives n'ont pas fourni de résultats exploitables. En milieu acide à partir de 500 mg (pH 3,5; CH_3OH 50 %; V = 100 ml; E = −1,2 V) nous avons isolé 150 mg de dihydro-1.2 **12** (F = 250°, dec). Les voltamogrammes de **3** tracés entre −0,8 et −1,9 V à pH 11,65 montrent pour $v > 20$ V.s^{-1} un pic anodique lors du balayage retour de E_p très voisin de celui du pic cathodique de **3**; même à grande vitesse la hauteur relative du pic anodique est faible (exemple : $v = 650$ V.s^{-1} $E_{p_c} = -1{,}82$ V; $E_{p_a} = -1{,}65$ V; $i_a/i_c = 0{,}12$). La présence de ce pic anodique permet de penser que le produit primaire de réduction est le dérivé dihydro-1.4 **13** rendu très instable par les groupes $-OCH_3$ [les aryl ou alkyl dihydro-1.4 quinoxalines sont beaucoup plus stables ([3])]; **13** se transforme en dérivé dihydro-1.2 aussi réductible que **3** en milieu alcalin. **3** est donc réduit selon le schéma 3 :

Schéma 3

1.4. *Mécanisme de réduction de la méthyl*-1 *diphényl*-5.6 *pyrazinone*-2 **15,** *de la diphényl*-5.6 *pyrazinone* **16** *et de la diphényl*-2.3 *méthoxy*-5 *pyrazine* **17.** — Précédemment ([1]) nous avions décrit les voltamogrammes à basse vitesse, donné les résultats des électrolyses et proposé des schémas de réduction. Les résultats obtenus avec les composés **1, 2** et **3** nous ont incité à effectuer des voltamogrammes à grande vitesse de balayage afin de préciser la nature du produit primaire de réduction. Pour **15,** à pH 10,1, des voltamogrammes tracés entre −0,64 et −1,54 V montrent lors du balayage retour un pic anodique de E_p proche de celui du pic cathodique de **15** lorsque v est supérieure à 50 V.s^{-1}. Le rapport i_a/i_c reste faible même à grande vitesse : pour $v = 125$ V.s^{-1} on note $E_{p_c} = -1{,}46$ V ; $E_{p_a} = -1{,}20$ V; $i_a/i_c = 0{,}05$. Ces résultats permettent de penser que l'énaminol **18** est le produit primaire de réduction; il est beaucoup plus instable que dans le cas de la réduction d'autres composés renfermant l'enchaînement $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{N-}{\|}}{C}-$ ([4]) par suite de la présence des groupes $-N(CH_3)-$ et −OH sur un même carbone. Même à 200 V.s^{-1} le voltamogramme de **16** tracé entre −0,8 et −1,55 V à pH 7 ne montre aucun pic anodique proche du pic cathodique de **16,** lors du balayage retour. Le comportement électrochimique de **15** et **16** étant par ailleurs

analogue ([1]) nous pensons que le produit primaire de réduction doit être aussi un énaminol mais encore plus instable que **18** (le remplacement de >NH par $>NCH_3$ pourrait avoir un effet stabilisant sur l'énaminol envisagé car les voltamogrammes de **1** et **2** montrent que **5** est plus stable que **11**). Le schéma 4 complète nos résultats antérieurs ([1]) :

$2e^- + 2H^+$; k_1 ; k_2

R = H, CH_3 — **18** R = CH_3

Schéma 4

Dans le cas de la diphényl-2.3 méthoxy-5 pyrazine **17** les voltamogrammes tracés entre −1,20 et −1,80 V à pH 11,65 ne mettent en évidence aucun pic anodique proche du pic cathodique de **17** lors du balayage retour, même à $v = 200\ V.s^{-1}$. La mise en évidence du dérivé dihydro-1.4 **13** dans le cas de **3** pourrait laisser penser que le produit primaire de réduction de **17** doit également être un dérivé dihydro-1.4, encore plus instable; d'un autre côté la répartition électronique sur les noyaux pyrazine de **3** et de **17** est différente : alors que pour **3** les charges positives sur les atomes de carbone C_2 et C_3 sont les mêmes, il n'en est pas de même pour **17** où la présence d'un seul groupe donneur $-OCH_3$ rend la charge positive plus élevée sur C_6 que sur C_5. De ce fait on peut aussi supposer une attaque électronique d'une double liaison $-\underset{|}{C}=N-$, la dihydro-3.4 étant alors le produit primaire de réduction — comme nous l'avions envisagé ([1]). Actuellement nous ne pouvons pas trancher entre ces deux hypothèses.

2. *Réduction à l'aide de borohydrures.* — Nous avons fait réagir sur les composés vus ci-dessus KBH_4, $NaBH_4$ et $LiBH_4$. Si la diphényl-2.3 pyrazinone **16** et son dérivé N-méthylé **15** ne fournissent qu'un mélange complexe non exploitable, la quinoxalinone conduit au dérivé dihydro-3.4 à l'aide de KBH_4 et $NaBH_4$ et fournit la tétrahydroquinoxaline en utilisant $LiBH_4$. KBH_4 est sans action sur le dérivé **1**, mais par contre dans le THF, $NaBH_4$ fournit le dérivé réduit **6** tandis que $LiBH_4$ conduit à la diméthyl-1.4 tétrahydro-1.2.3.4 quinoxaline; avec la quinoxaline-dione **2** $NaBH_4$ fournit un mélange de dihydro-3.4 quinoxaline-dione **10** et de tétrahydro-1.2.3.4 quinoxaline.

(*) Séance du 14 novembre 1977.

([1]) Y. Armand et L. Boularès, *Comptes Rendus*, 284, série C, 1977, p. 13.
([2]) C. Furlani, *Gazz. Chim. Ital.*, 85, 1955, p. 1646.
([3]) J. Pinson et J. Armand, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 36, 1971, p. 585.
([4]) J. Armand et L. Boularès, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 366.

Laboratoire de Physicochimie des Solutions, Université de Paris-VI,
4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

SPECTROCHIMIE. — *Effets de solvants dans le spectre ultraviolet de la benzylamine.* Note (*) de **Bernard Vidal** et **Guy Bastaert,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les auteurs montrent que la complexité des effets de solvants présentés par la benzylamine provient de ce que des milieux susceptibles de donner des solvations très différentes peuvent parfois conduire à des spectres de même type, alors que des degrés plus rapprochés de solvatation induisent des différences importantes.

Complexity in solvent effects in benzylamine ultraviolet spectrum arise from the auxochrome ability to induce spectra of the same type when solvatations are very different and different spectra when solvatations are almost the same.

Le spectre ultraviolet de la benzylamine est très sensible aux influences du milieu. Il évolue parfois de façon complexe et imprévisible compte tenu de la nature du substituant. L'interprétation de ce comportement nécessite une étude préliminaire succincte de l'influence sur le chromophore benzénique d'un auxochrome en position β, afin de dégager les facteurs caractéristiques de l'interaction longue distance susceptible d'être mise en jeu. Cette étude préliminaire sera effectuée dans un solvant non polaire afin de minimiser la participation de ce dernier (cyclohexane).

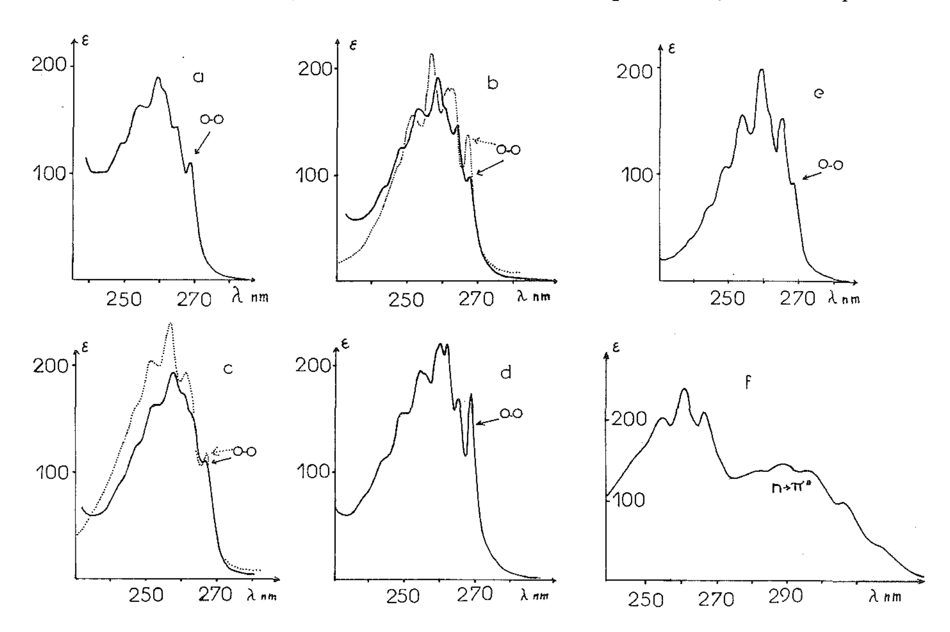
Nous appelerons système A la progression qui intervient dans le benzène et système B celle qui se superpose à la précédente, et qui met en jeu la bande $o-o$ lorsque la symétrie D_{6h} du noyau est perturbée [([1]), ([2]), ([3])]. Cet ensemble forme la « bande secondaire » sensible aux interactions des substituants directement fixés sur le noyau, et aux influences longues-distances [([4]), ([5]), ([6])] peu étudiées jusqu'ici.

INFLUENCE DE L'AUXOCHROME DANS LES TOLUÈNES α SUBSTITUÉS. — On observe une diminution importante de l'intensité du système B lorsqu'on compare le spectre de la benzylamine à celui de l'éthylbenzène : $(\varepsilon_{o-o})_{C_2H_5}=215$, $(\varepsilon_{o-o})_{CH_2NH_2}=110$. On peut proposer l'interprétation suivante : la fonction NH_2 possède un effet électroattracteur qui diminue la participation électronique du méthylène α au noyau aromatique. Le nuage π se trouve moins perturbé que dans l'éthylbenzène; il se rapproche de la symétrie du chromophore isolé : l'intensité du système B décroît donc.

Le groupement OH de l'alcool benzylique est plus électroattracteur que NH_2. Il devrait diminuer encore plus les effets du méthylène et faire décroître le système B par rapport à la benzylamine. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement $(\varepsilon_{o-o})_{CH_2OH}=87$. La disparition de la bande $o-o$ est pratiquement complète dans le cas de la méthylbenzylcétone, car la fonction $c=o$, très électroattractrice, peut équilibrer la totalité des effets électroniques du CH_2. Dans ce dernier produit, la « bande secondaire » doit être corrigée de l'intensité sous-jacente de la transition $n \rightarrow \pi^*$ très marquée dans ce composé ([5]). La correction ramène l'intensité à une valeur $\varepsilon_m \# 200$, analogue à celle des autres composés. Le système B réapparaît de façon intense pour le produit $\varphi-CH_2-CH_2-CO-CH_3$, ($\varepsilon_{o-o}=155$, corrigé de $n \rightarrow \pi^*$) montrant qu'une grande partie de l'effet attracteur du $c=o$ se perd dans la chaîne. Mais il existe encore nettement puisque la bande $o-o$ a une intensité très inférieure à celle observée dans l'éthylbenzène.

Le spectre de l'allylbenzène, bien qu'ayant été signalé par divers auteurs, est mal connu. Celui qui a été relevé par Ramart Lucas en 1932 ([7]), celui de Tamayo en 1951 ([8]), ne présentent aucune structuration. En 1947, Campbell ([9]) a présenté un spectre avec une structure apparente, affecté d'une valeur $\varepsilon_m=240$. Cependant des valeurs erronées pour un

autre spectre de ce travail laissaient planer un doute sur ce résultat. Notre expérience nous a donné : $\varepsilon_m = 220$ et $\varepsilon_{o-o} = 175$. Le groupement $CH=CH_2$ n'est, ni électroattracteur, ni électrodonneur par lui-même. Cependant les effets électroniques du méthylène α doivent se partager entre deux groupes insaturés. L'influence du CH_2 sur le noyau aromatique doit



Spectre de la benzylamine en milieu (*a*) cyclohexane; (*b*) ——— méthanol, ···· méthanol + 6 . 10^{-2} mol/l de HCl; (*c*) ——— eau, ... eau + HCl (pH = 3,5). Spectre en milieu cyclohexane de (*d*) allylbenzène; (*e*) alcool benzylique; (*f*) méthylbenzylcétone.

donc diminuer par rapport à l'éthylbenzène et, suivant nos hypothèses, le système B devrait décroître aussi. C'est bien ce que l'on constate. Cette décroissance toutefois est plus faible que précédemment car une double liaison ne peut entrer en compétition de façon efficace avec un noyau aromatique pour stabiliser un système électronique.

C'est donc principalement le caractère électroattracteur du centre β qui est à l'origine des variations d'intensité de B. Les interactions dans l'espace ([5]) entre le chromophore et l'auxochrome, n'ont ainsi que peu d'influences.

Effets de solvants sur le spectre de la benzylamine. — Le système B de la benzylamine est moins marqué dans le méthanol que dans le cyclohexane. En milieu méthanol + HCl on obtient l'espèce NH_3^+ dont le caractère électroattracteur est supérieur à celui d'un carbonyle. Le spectre devrait donc être analogue à celui de la benzylcétone puisque dans ce dernier produit, toute l'influence électronique du méthylène sur le benzène est déjà annulée par le groupe terminal. Ce n'est pas le cas. Bien plus, l'intensité de B dans ce milieu acide dépasse celle observée dans le méthanol seul ou le cyclohexane. Or NH_3^+ est plus électroattracteur que NH_2, ce qui devrait lui permettre d'être encore plus efficace pour éliminer l'interaction du méthylène avec le nuage π et faire décroître le système B.

Dans l'eau, la bande $o-o$ émerge peu du massif. Sa valeur $\varepsilon_{o-o}=105$ est néanmoins supérieure à celle obtenue dans le méthanol : 97 (110 dans le cyclohexane). Cette exaltation pourrait cependant provenir de l'élargissement des bandes voisines. Afin de vérifier ce point, nous avons procédé à une recomposition du spectre dans ces deux solvants, à partir des systèmes A et B, par des procédés de calcul numérique. Le système B dans l'eau est plus intense que dans le méthanol de 20 à 25 p. cent environ. Cette valeur, plus élevée que la différence obtenue entre les hauteurs de pics $o-o$ (9 p. cent), provient d'un élargissement de la bande dû au solvant. Sa hauteur pour une intensité intégrée donnée s'en trouve donc diminuée.

TABLEAU

Effets de solvants sur l'intensité de la benzylamine

	ε_{o-o}	Intensité totale du système B
Eau (pH 10,2)	105	1
Cyclohexane	110	1,07
Méthanol	97	0,79
Eau + acide (pH 3,5)	120	1,10
Méthanol + acide (6.10^{-2} mol/l de HCl)	135	0,98

Lorsque le pH de la solution aqueuse, ou de méthanol décroît, il se produit une exaltation de B : ε_{o-o} passe dans l'eau de 105 pour un pH de 10,2, à 120 pour 3,5. Dans le méthanol pur $\varepsilon_{o-o}=97$, on relève 135 pour une concentration de : 6.10^{-2} mol/l en HCl. Notons que la valeur plus élevée en milieu méthanol+acide ne correspond pas à une intensité plus grande. La recomposition des spectres, qui tient compte de l'élargissement des bandes, montre que l'intensité de B est en fait inférieure de 10 p. cent dans méthanol+acide, à ce qu'il est dans eau+acide.

Nous proposons pour ces effets complexes de solvants l'interprétation suivante. Le groupe NH_3^+ élimine toute action électronique du $CH_2\alpha$ sur le système π comme dans le cas de la benzylcétone. Mais il lui reste encore assez de pouvoir électroattracteur pour exercer une influence par-delà le carbone α et provoquer une déformation de la symétrie du nuage π en sens inverse de celle qu'exerçait le méthylène électrodonneur. Le résultat en est le même pour ce qui est de la levée d'interdiction de la transition. Le système B et sa bande $o-o$ réapparaissent.

Dans le cyclohexane on a affaire à l'espèce NH_2 qui ne peut provoquer la disparition totale de B. Dans le méthanol, la solvatation de l'azote à défaut d'une légère protonation, mobilisant en partie son doublet communique à la fonction un léger caractère positif ce qui accroît son caractère électroattracteur. L'intensité du système B décroît effectivement par rapport au cyclohexane. Dans l'eau, la solvatation est plus grande (protonation). L'effet électroattracteur est en moyenne beaucoup plus élevé. L'influence du méthylène sur le nuage π se trouve annulée et dépassée par une influence inverse comme nous l'avons exposé ci-dessus. Le système B doit alors croître, c'est ce que l'on observe. En milieu acide, c'est l'espèce NH_3^+ peu dissociée qui intervient. Le phénomène doit alors être encore plus net. L'accroissement de B est en effet particulièrement visible. Tout le spectre s'en trouve d'ailleurs exalté puisque ε_m, dans eau+HCl, passe de 190 à 230 et 240 lorsque le pH varie

de 10,2 à 5,90 et 3,5. Compte tenu de la nature du solvant, le phénomène est moins marqué en milieu méthanol+acide ($I_B = 0,98$ contre 1,10) (tableau).

Ainsi, pour des solvatations très différentes, on peut avoir des systèmes B d'intensités analogues (cyclohexane, eau+acide). Dans un cas le méthylène perturbe la symétrie du nuage π, dans l'autre l'auxochrome annule cette première influence et exerce une perturbation en sens inverse mais semblable en valeur absolue.

(*) Séance du 31 octobre 1977.

(1) G. HERZBERG, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand C[ie], New York, 1966, p. 555.

(2) H. H. JAFFE et M. ORCHIN, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, J. Wiley, New York, 1962, p. 252.

(3) J. PETRUSKA, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1120.

(4) J. TOURNON et ASHRAF EL BAYOUMI, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 5128.

(5) B. VIDAL, P. DECOCK et P. GOUDMAND, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 317.

(6) B. VIDAL, *Thèse*, Lille, 1973 (2[e] sujet).

(7) RAMART LUCAS et P. AMAGAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1932, p. 965.

(8) M. LORA TAMAYO et P. PEREZ A. OSSARIO, *Anal. Real. Soc. Españ. Fis. Y. Quim*, 47 B, 1951, p. 369.

(9) T. W. CAMPBELL, S. LINDEN, S. GOLDSHALK et W. G. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 880.

Laboratoire
de Physicochimie des états excités
et des radicaux libres,
U.E.R. de Chimie,
Université des Sciences
et Techniques de Lille,
B.P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

SPECTROCHIMIE. — *Spectres Raman de résonance des caroténoïdes : torulène et γ-carotène.* Note (*) de **Pham V. Huong,** transmise par M. Adolphe Pacault.

Le spectre Raman de résonance du caroténoïde torulène a été enregistré pour la première fois et à une concentration de 10^{-6} mole/l. Les fréquences et rapports de dépolarisation des raies Raman correspondant aux vibrations fondamentales du chromophore (C=CH−C), et à leurs harmoniques, ont été déterminés.

L'identification microchimique par spectroscopie Raman de résonance est aussi illustrée par la comparaison du spectre du torulène à celui, enregistré aussi pour la première fois, du γ-carotène, composé qui diffère du premier seulement par le manque d'une double liaison C=C dans la longue chaîne latérale.

The resonance Raman spectrum of torulene, a carotenoid, has been recorded for the first time, and at a concentration of 10^{-6} *mole/l. The frequencies and depolarization ratios of Raman lines corresponding to fundamental vibrations of the chromophore* (C=CH−C), *as well as to their overtones, are determined.*

Microchemical identification by resonance Raman spectroscopy is also illustrated by comparing the spectrum of torulene to that of γ-carotene, also recorded for the first time, which differs from the former only by the loss of one C=C *double bond in the long side chain.*

Le torulène doit son nom à un pigment trouvé dans les levures *Torula rubra* et *Rhodotorula mucilaginosa* ([1]). C'est un caroténoïde qui présente dans sa chaîne latérale des liaisons C=C alternées avec les simples liaisons C−C, d'un bout à l'autre, contrairement aux caroténoïdes couramment rencontrés.

torulène

Nous allons montrer l'aptitude de la spectroscopie Raman de résonance dans l'étude d'un tel composé à une dilution de l'ordre de 10^{-6} mole/l, ainsi que dans l'identification microchimique du chromophore en comparant le spectre du torulène à celui, enregistré aussi pour la première fois, du γ-carotène.

γ-carotène

Rappelons que le spectre Raman de résonance peut être obtenu en excitant la molécule avec une énergie voisine de celle d'un niveau électronique excité de la molécule ([2]).

Spectre Raman de résonance du torulène. — Pour obtenir le spectre Raman de résonance du torulène, nous avons excité avec la raie 514,5 nm d'un laser argon ionisé « Spectra-Physics » modéle 171, dans la bande d'adsorption électronique α (*fig.* 1), une solution de torulène dans du chloroforme. Cette solution a été examinée dans une cuve tournante [([3]), ([4])] (2 000 tr/mn). Le spectre Raman obtenu sur un spectromètre Raman « Coderg » au triple monochromateur T 800 est présenté sur la figure 2. Le torulène, comme le γ-carotène, est un produit de « Hoffmann-La Roche » (Bâle), mis gracieusement à notre disposition par M. le professeur Barraud de l'Université de Bordeaux-II.

Des 3 N-6 (N=94) vibrations fondamentales du torulène, $C_{40}H_{54}$, seul un nombre très faible de raies Raman est observé. Ceci résulte du fait que l'effet Raman de résonance n'exalte que des raies appartenant au chromophore excité. Dans le cas qui nous intéresse, l'intensification est de l'ordre d'un million de fois, si l'on se réfère à la bande à 668 cm^{-1},

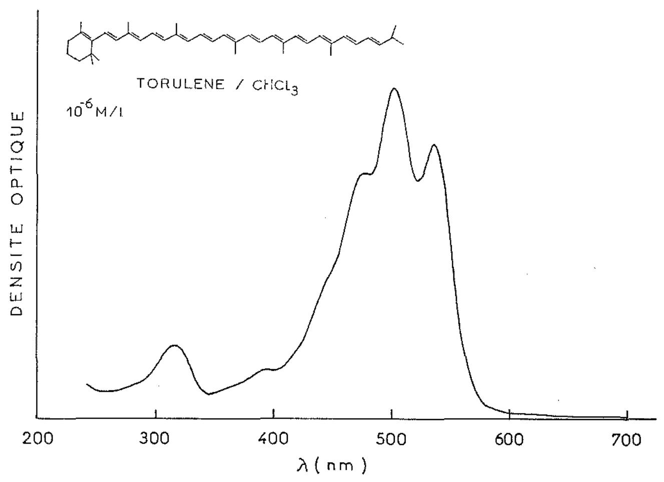


Fig. 1. — Spectre d'absorption visible du torulène en solution dans le chloroforme.

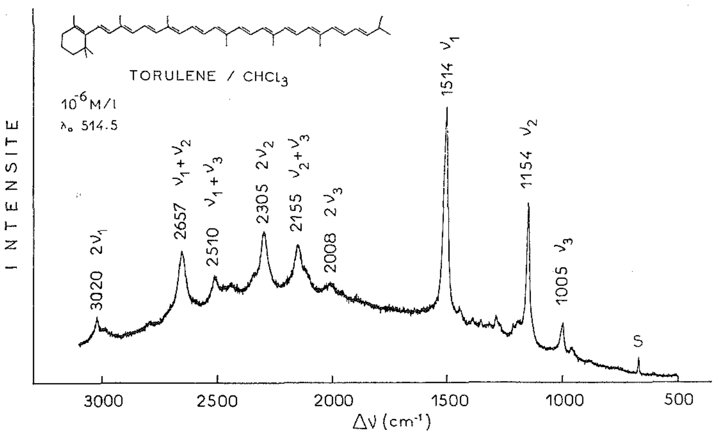


Fig. 2. — Spectre Raman de résonance du torulène en solution dans le chloroforme.

marquée s sur la figure 2, du chloroforme qui se trouve en solution dans un rapport de 10 millions de moles pour une mole de torulène. Par comparaison aux études expérimentales [(4), (5)] et théoriques (6) antérieures sur les polyènes, nous attribuons les trois bandes observées à 1 514, 1 154 et 1 005 cm^{-1} respectivement aux vibrations de valence ν(C=C), ν(C−C) et à la vibration de déformation δ(C−H). Ces trois vibrations sont naturellement couplées entre elles.

Toutes ces raies présentent un rapport de dépolarisation ρ=0.36, valeur caractéristique de l'effet Raman de résonance (2).

OBSERVATION DES HARMONIQUES. — L'observation des harmoniques d'intensité relativement élevée est une autre caractéristique de l'effet Raman de résonance. La figure 2 montre en effet, dans la région spectrale de 2 000 à 3 000 cm^{-1} où l'on observe rarement de bande sur un spectre vibrationnel traditionnel, plusieurs bandes relativement intenses. L'attribution de ces bandes est assez simple car l'on retrouve des sommes quasi-arithmétiques : les harmoniques 2 ν(C=C) à 3 020 cm^{-1}, 2 ν(C–C) à 2 205 cm^{-1}, 2 δ (C–H) à 2 008 cm^{-1} et les combinaisons $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_2 + \nu_3$ et $\nu_1 + \nu_3$ (*fig.* 2). Signalons que toutes ces bandes ont un rapport de dépolarisation ρ=0,32, à l'exception de la raie 2 ν_1 à 3 020 cm^{-1} qui présente un rapport ρ=0,20.

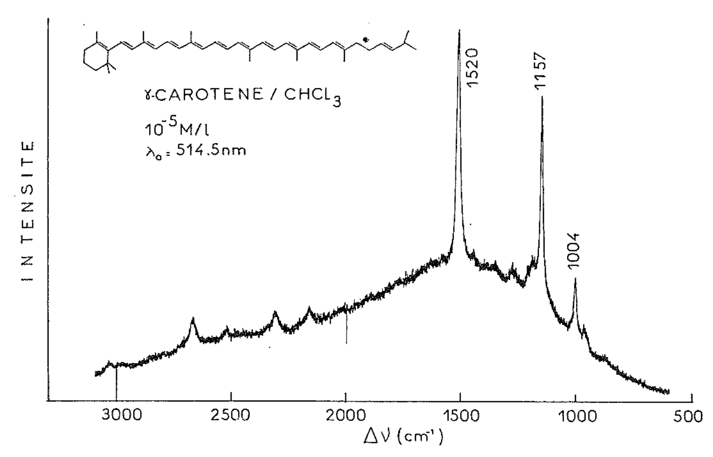


Fig. 3. — Spectre Raman de résonance du γ-carotène en solution dans le chloroforme.

IDENTIFICATION MICROCHIMIQUE. — La spectroscopie Raman de résonance permet non seulement d'obtenir, à des concentrations très faibles, le spectre caractéristique du chromophore à l'intérieur d'une grosse molécule mais de détecter aussi la sensibilité aux changements survenus au voisinage du chromophore.

La comparaison du spectre du torulène à celui du γ-carotène (*fig.* 3) nous révèle clairement la différence entre les vibrations ν(C=C). Dans le torulène, ν(C=C) est située à 1 514 cm^{-1}, tandis que, dans le γ-carotène, sa fréquence est de 1 520 cm^{-1}. Notons que sur ce spectre, le solvant chloroforme, qui est 10^6 fois plus abondant que le soluté, ne présente pas de bande d'intensité observable..

(*) Séance du 7 novembre 1977.

(1) O. ISLER et coll., *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 864.

(2) J. BEHRINGER, in *Raman Spectroscopy*, I, H. A. SZYMANSKI, éd., Plenum Press, New York, 1967, chap. 6.

(3) W. KIEFER et H. J. BERNSTEIN, *Appl. Spectr.*, 25, 1971, p. 500.

(4) P. V. HUONG, R. CAVAGNAT et F. CRUEGE, in *Laser in Physical Chemistry and Biophysics*, J. JOUSSOT-DUBIEN, éd., Elsevier, Amsterdam, 1975, p. 425.

(5) L. RIMAI, M. E. HEYDE et D. GILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 4493.

(6) F. INAGAKI, M. TASUMI et T. MIYAZAWA, *J. Raman Spectr.*, 3, 1975, p. 335.

Laboratoire de Spectroscopie infrarouge associé au C.N.R.S.,
Université de Bordeaux I,
33405 *Talence.*

CRISTALLOCHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse, structure et caractérisation d'un nouveau composé du molybdène* (V) : $[SeCl_3]^+[MoOCl_4]^-$. Note (*) de **Alain Gleizes** et **Jean Galy**, présentée par M. Fernand Gallais.

$SeMoOCl_7$ a été préparé par réaction à l'état solide à 200°C en ampoule de verre scellée. Sa structure a été déterminée par les techniques radiocristallographiques : elle est composée d'entités anioniques $[MoOCl_4]^-$ de forme pyramide à base carrée, et d'entités cationiques $[SeCl_3]^+$ pyramidales trigonales. Des mesures magnétiques ont confirmé le degré d'oxydation +5 du molybdène et l'infrarouge le caractère multiple de la liaison Mo — O. L'influence stéréochimique du doublet électronique libre de Se (IV) se traduit par un effet stérique sur l'empilement moléculaire.

$SeMoOCl_7$ *was prepared by reaction in the solid state at* 200°C, *in a sealed glass bulb.* X-*ray single crystal analysis reveals anionic square pyramidal* $[MoOCl_4]^-$ *and cationic trigonal pyramidal* $[SeCl_3]^+$ *species. Oxidation number* +5 *for* Mo *is confirmed by magnetic measurements and multiplicity of* Mo — O *bond by infrared spectroscopy.* Se (IV) *lone pair induces stereochemical effect on molecular packing.*

Les recherches systématiques sur l'influence d'un doublet électronique stériquement actif sur la stéréochimie de composés mixtes d'éléments des colonnes III A à VII A et d'éléments de transition qui ont été déjà développées ([1]) se sont étendues à de nouveaux halogénures moléculaires et l'étude de l'oxychlorure double de sélénium (IV) et de molybdène (V), $SeMoOCl_7$, qui est décrite ici se situe dans ce cadre.

Partie expérimentale. — Un mélange dans le rapport 1 : 1 de pentachlorure de molybdène et de tétrachlorure de sélénium, manipulé en boîte à gants, est introduit dans une ampoule de verre « Pyrex » que l'on scelle sous vide. Après un chauffage à 200°C pendant 24 h, on observe à l'intérieur de l'ampoule la formation de beaux cristaux bruns. Ces cristaux se révèlent extrêmement sensibles à l'action de l'oxygène et de l'humidité. Du fait de cette fragilité, une analyse chimique s'avérait délicate, et la formule du composé, sur laquelle nous reviendrons plus loin, a été déterminée par analyse radiocristallographique.

Étude structurale. Formulation du composé. — Un monocristal a été sélectionné et manipulé sous un courant d'azote sec, puis introduit dans un capillaire de verre de Lindemann que l'on a scellé à la flamme.

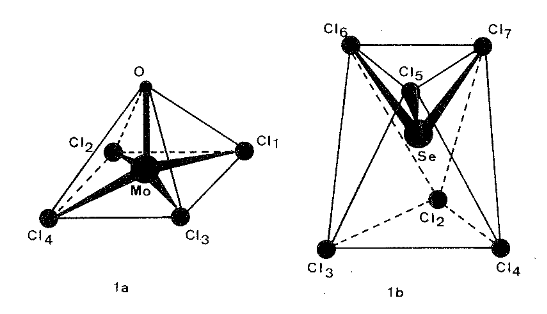
L'étude radiocristallographique a été conduite sur une chambre de précession en utilisant la radiation K_α du molybdène. Le composé obtenu cristallise dans le système monoclinique; le groupe spatial est $P\,2_1/c$. Les paramètres de la maille cristalline sont $a = 7{,}213$ (2) Å, $b = 12{,}390$ (3) Å, $c = 11{,}578$ (2) Å et $\beta = 95{,}1$ (1)°.

La structure cristalline a été déterminée à partir des données recueillies à l'aide d'un diffractomètre automatique et traitées par méthode directe. Après affinement complet, le facteur de fiabilité est de 3,3 % pour les 1 822 réflexions retenues $[I > 3\,\sigma\,(I)]$.

La formule du composé, déduite de cette étude, est $SeMoOCl_7$. La présence, inattendue, d'oxygène dans cette formule est très probablement due à une dessiccation insuffisante de l'atmosphère de la boîte à gants dans laquelle a été effectué le mélange initial, entraînant une hydrolyse partielle des chlorures de molybdène (V) et de sélénium (IV), très hygroscopiques.

Description de la structure et discussion. — L'atome de molybdène est pentacoordonné et placé sur l'axe d'ordre 4 à l'intérieur d'une pyramide à base carrée au sommet de laquelle se trouve un atome d'oxygène; quatre atomes de chlore forment le plan de base (*fig.*, *a*). Les

valeurs des distances interatomiques sont 1,641 (5) Å pour Mo—O et, respectivement, 2,374 (2) Å, 2,378 (2) Å, 2,378 (2) Å et 2,371 (2) Å pour Mo—Cl_1, Cl_2, Cl_3 et Cl_4. Notons la présence d'un cinquième atome de chlore, opposé au sommet O mais plus éloigné de l'atome de molybdène [2,967 (2) Å].



Représentation des entités anioniques $[MoOCl_4]^-$ (*a*) et cationiques $[SeCl_3]^+$ (*b*).

L'atome de sélénium est environné de six atomes de chlore disposés aux sommets d'un octaèdre irrégulier (*fig.*, *b*). Trois distances longues Se-Cl_2 = 2,883 (2) Å, Se-Cl_3 = 2,909 (2) Å et Se-Cl_4 = 2,841 (2) Å opposées à trois distances courtes Se-Cl_5 = 2,146 (2) Å, Se-Cl_6 = 2,149 (2) Å et Se-Cl_7 = 2,150 (2) Å révèlent la permanence d'une paire non liée sur le sélénium (IV). Les atomes de chlore et d'oxygène forment un empilement hexagonal compact.

La disposition du motif fait apparaître la présence dans le réseau de deux entités, $[SeCl_3]$ et $[MoOCl_4]$. Les distances interatomiques Se-Cl et la stéréoactivité d'un doublet électronique sur le sélénium sont typiques du sélénium au degré d'oxydation +4, conduisant ainsi à attribuer à la première entité un caractère cationique : $[SeCl_3]^+$; il s'ensuit que la seconde est anionique : $[MoOCl_4]^-$. Le molybdène est au degré d'oxydation +5.

Cette dernière conclusion est confirmée par une mesure magnétique effectuée sur quelques cristaux préalablement triés en atmosphère inerte très sèche et placés dans une ampoule scellée sous vide. $SeMoOCl_7$ est paramagnétique; la valeur du moment effectif par atome-gramme Mo (V) (d^1), $\mu_{eff} = 1{,}72 \pm 2$ M.B. est en bon accord avec la valeur théorique calculée pour la seule contribution de spin, $\mu = 1{,}732$ M.B.

Enfin, notons le caractère de multiplicité très fortement marqué de la liaison Mo—O qui rappelle notamment le radical vanadyle VO^{2+}. La spectroscopie infrarouge confirme ce caractère puisque l'on observe un pic d'absorption dont la fréquence à 1 010 cm^{-1} est en très bon accord avec celles trouvées pour d'autres composés oxyhalogénés du molybdène (V) ([2]).

(*) Séance dn 21 novembre 1977.

([1]) J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Åström, *J. Solid State Chem.*, 13, 1975, p. 142.
([2]) P. C. H. Mitchell, *Quater. Rev.*, 20, 1966, p. 103.

Laboratoire de Chimie
de Coordination du C.N.R.S.,
B.P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Contribution à l'étude des composés obtenus par interaction des ions* Cu II *et de l'acide cyanurique en présence de soude ou d'ammoniaque.* Note (*) de **Gérard Huyge-Tiprez** et **Jacques Nicole,** présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons étudié la formation, la stabilité et la filiation des composés obtenus lors de la neutralisation des mélanges acide cyanurique-ions cuivriques, soit par la soude, soit par l'ammoniaque.

La neutralisation par la soude conduit à la formation de 2 composés peu solubles : $Cu_2 (C_3HN_3O_3)_2$, 4 H_2O dans lequel l'acide cyanurique agit uniquement en tant qu'acide et $CuNa_2 (C_3H_2N_3O_3)_4$, 6 H_2O dans lequel les liaisons sont assurées par moitié par l'azote et par l'oxygène.

La neutralisation par l'ammoniaque met en évidence de nombreux composés très colorés, leur nombre et leur complexité variant avec la concentration en acide cyanurique. Les modes de liaison sont semblables aux précédents, mais l'ammoniaque peut se substituer progressivement à l'acide cyanurique pour conduire aux cyanurates de cupriammines.

We have just studied the formation, stability and line of the compounds appearing when we neutralized various mixtures of cyanuric acid and copper ions either by soda or by ammonia. Neutralization by soda leads to the formation of 2 hardly soluble compounds: $Cu_2 (C_3HN_3O_3)_2$, 4 H_2O *in which cyanuric acid only acts as an acid, and* $CuNa_2 (C_3H_2N_3O_3)_4$, 6 H_2O *in which half the bonds are provided by nitrogen and the other half by oxygen.*

Neutralization by ammonia brings out numerous colourful compounds whose number and complexity vary according to cyanuric acid concentration. The types of bonds are similar to the previous ones but ammonia can be gradually substituted for cyanuric acid to get ammonio-copper cyanurates.

INTRODUCTION. — Les cyanurates simples ou complexes des cations divalents, signalés dans la littérature, sont relativement nombreux mais les résultats obtenus semblent assez contradictoires du fait de la possibilité d'existence des formes cyanurate et isocyanurate ([1]). Ceci est encore plus marqué pour les composés du cuivre II bien que l'un des sels $Cu (C_3H_2N_3O_3)_2$, 2 NH_3 ([2]), ait servi comme moyen d'identification de l'acide cyanurique ([3]).

Nous avons repris cette étude en milieu sodique et en milieu ammoniacal, les réactions étant suivies par pHmétrie et analyses chimiques des précipités et filtrats. Du fait que l'équilibre n'est atteint qu'après 48 h à la température de 25°C, les mesures sont effectuées en discontinu.

I. COMPOSÉS OBTENUS EN MILIEU SODIQUE. — Nous avons étudié l'évolution des mélanges nitrate de cuivre-acide cyanurique de rapports $C_3H_3N_3O_3/Cu^{2+}$ variant de 1 à 4 lors de l'addition de soude.

Dans tous les cas, les courbes de neutralisation sont décalées vers des milieux d'autant plus acides par rapport à celle des ions Cu^{2+} seuls que $C_3H_3N_3O_3/Cu^{2+}$ est plus grand. Elles présentent un premier palier correspondant à la précipitation d'un composé de teinte bleu-violet qui prend fin lorsque le rapport $NaOH/C_3H_3N_3O_3$ est égal à 1. Un second palier se manifeste uniquement pour les rapports initiaux 1, 2 et 3, d'autant mieux marqué que le rapport est plus petit. En milieu basique, vers pH 10, un troisième palier mal défini marque la dégradation du premier précipité.

Par analyse des filtrats et des composés solides, nous obtenons 3 cas :

— pour le rapport 4, 1 seul composé défini apparaît, de formule $Na_2Cu (C_3H_3N_3O_3)_4$ (4/1/2) qui se détruit en $Cu (OH)_2$ à pH 10 ([4]);

— pour les rapports 2 et 3, ce même composé apparaît tant que la totalité de l'acide cyanurique n'a pas été consommée puis les ions Cu^{2+} en excès précipitent sous forme de $Cu (OH)_2$. La dégradation de $Na_2Cu (C_3H_2N_3O_3)_4$ commence dès la fin de précipitation de $Cu (OH)_2$;

— pour le rapport 1, le précipité obtenu diffère de celui observé par pHmétrie, le seul paramètre ayant varié étant la concentration des réactifs (5 fois plus grande). Il contient des quantités égales de cuivre et d'acide cyanurique mais ni sodium ni nitrate [5].

La précipitation n'est pas quantitative puisqu'elle n'engage que la moitié de Cu^{2+} et de l'acide cyanurique. L'addition ultérieure de soude fait disparaître uniquement les ions cuivriques sous forme de $Cu(OH)_2$ puis dégrade le composé $Cu_2(C_3HN_3O_3)_2$ (2/2). Ces 2 précipités ont un cliché de rayons X parfaitement défini. L'analyse thermogravimétrique montre que le premier contient 6 moles d'eau qu'il perd en une seule étape, tandis que le second n'en contient que 4 qu'il perd en 2 étapes identiques. La dégradation du noyau triazinique commence vers 350°C.

II. Composés obtenus en milieu ammoniacal. — L'interaction des ions cuivriques simples ou complexes (Cu^{2+}, $Cu(OH)_2$ et $Cu(NH_3)_4{}^{2+}$) avec l'acide cyanurique ou son sel d'ammonium en présence ou non d'ammoniaque, conduit à de nombreux composés diversement colorés. Leur nature et leur nombre dépendent à la fois du rapport acide/Cu^{2+} et de la concentration en acide.

1° *Interaction des ions cuivriques avec le cyanurate d'ammonium.* — L'addition de Cu^{2+} à la solution de cyanurate provoque successivement la précipitation de 3 composés $(Cu(NH_3)_2)(C_3H_2N_3O_3)_2$, $(Cu(NH_3))(C_3H_2N_3O_3)_2$ et $Cu_2(C_3HN_3O_3)_2$. Les 2 premiers peuvent être considérés comme des cyanurates de cupriammine.

La réaction inverse conduit à 3 composés peu solubles : $(Cu(Cu(OH)_2)_3)(NO_3)_2$, nitrate basique de cuivre, puis à 1 composé contenant 2 moles d'acide cyanurique pour 3 atomes de cuivre qui dérive du précédent par substitution de NO_3^- par $C_3HN_3O_3^{2-}$; enfin le composé $Cu_2(C_3HN_3O_3)_2$.

2° *Interaction de* $Cu(OH)_2$ *ou du nitrate de cupriamine avec le cyanurate en milieu ammoniacal.* — Dans le cas de $Cu(OH)_2$, la présence de NH_3 est nécessaire au déclenchement de la réaction. L'analyse chimique montre dans tous les cas la formation de 3 composés : le premier contient des quantités égales d'acide cyanurique, de cuivre et d'ammonium, les 2 autres étant $(Cu(NH_3)_2)(C_3H_2N_3O_3)_2$ et $(Cu(NH_3))(C_3H_2N_3O_3)_2$. L'interaction du nitrate de cupriammine avec les ions cyanurate ne conduit qu'à $(Cu(NH_3)_2)(C_3H_2N_3O_3)_2$.

Il faut remarquer qu'en grand excès de NH_3, ce composé se transforme progressivement en $(Cu(NH_3)_3)(C_3H_2N_3O_3)_2$ puis en $(Cu(NH_3)_4)(C_3H_2N_3O_3)_2$ stable uniquement en milieu fortement ammoniacal.

3° *Addition de* NH_3 *aux mélanges acide cyanurique-ions cuivriques.* — Nous avons étudié 2 concentrations initiales en acide cyanurique, $2{,}5.10^{-3}$ et 10^{-2} M/l. Les courbes de neutralisation sont identiques à celles avec la soude, mais les paliers de précipitation sont plus nombreux.

Pour la concentration la plus élevée et indépendamment du rapport considéré, le premier composé qui précipite est $Cu_2(C_3HN_3O_3)_2$. Les différences se manifestent alors uniquement en fonction de $(C_3H_3N_3O_3)/Cu^{2+}$.

En définissant les composés par le rapport acide cyanurique/Cu^{2+}/NH_3 ou NH_4^+, nous obtenons :

— pour le rapport 1/1, le précipité contient 1 mole d'acide cyanurique, 1 atome de cuivre et 3 moles de NH_3 (1/1/3);

– pour le rapport 2/1, se forment successivement les composés 2/1/2, 2/1/3 et 2/1/4 déjà rencontrés;

– pour le rapport 3/1, le composé 3/1/2 apparaît d'abord, puis de nouveau la série précédente 2/1/2, 2/1/3 et 2/1/4;

– pour le rapport 4/1, le premier précipité est $(NH_4)_2$ Cu $(C_3H_2N_3O_3)_4$, de formule identique au sel de sodium. Son évolution donne successivement le 3/1/2 dans lequel 1 mole de cyanurate d'ammonium est remplacée par 1 mole de NH_3 puis la série 2/1/2, 2/1/3 et 2/1/4.

Dans le cas de la concentration la plus faible, les réactions évoluent différemment selon les rapports considérés.

Pour les rapports les plus petits (1/2, 1/1, 2/1) tous les composés, de teinte bleu-vert, ne contiennent pas de NH_4^+ ou NH_3 mais sont hydratés. Par contre, la spectrophotométrie infrarouge indique la présence des groupes OH. Ces composés du type 1/3/0, 1/2/0 et 2/3/0 peuvent être considérés comme des cyanurates basiques de cuivre ([1]). En milieu suffisamment ammoniacal, ils évoluent vers les composés 1/1/1, 1/1/2 et 1/1/3 ([2]). Pour les rapports supérieurs, le composé Cu_2 $(C_3HN_3O_3)_2$ précipite d'abord puis évolue vers la série 2/1/2 en présence de NH_3.

CONCLUSION. – Il semble que les solides obtenus en présence d'ammoniaque dérivent de 2 composés. Tous les précipités de formule 1/1 dérivent de Cu_2 $(C_3HN_3O_3)_2$ soit par fixation de Cu $(OH)_2$, de cyanurate d'ammonium, de NH_3 ou de NH_4^+. Les autres dérivent du composé Cu $(C_3H_2N_3O_3)_2$, que nous n'avons pas obtenu, par fixation de cyanurate d'ammonium (liaison Cu–N) ou NH_3.

Dans cette série, le cyanurate d'ammonium joue le même rôle que NH_3 et est susceptible d'être remplacé par NH_3 ($4/1/2 \rightarrow 3/1/2 \rightarrow 2/1/2$). Il apparaît que dans le composé $(NH_4)_2$ Cu $(C_3H_2N_3O_3)_4$, 2 des 4 noyaux cyanuriques se comportent différemment et que ceci est également vérifié pour Na_2Cu $(C_3H_2N_3O_3)_4$.

De façon générale, tous les composés qui ne contiennent pas NH_3 ou NH_4^+ sont hydratés. Ceux qui en contiennent sont rarement hydratés, l'étude thermogravimétrique indiquant seulement la décomposition brutale à partir de 320°C.

(*) Séance du 31 octobre 1977.

(1) Ad. CLAUS et O. PUTENSEN, *J. prakt. Chem.*, 37-38, 1888, p. 208.
(2) R. M. TAYLOR, *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 390, 1972, p. 85.
(3) E. M. SMOLIN et L. RAPOPORT, *Heterocyclic Compounds s-triazines and derivatives*, John Wiley, 1967.
(4) G. OSTROGOVICH et M. NUTIU, *Rev. roum. Chim.*, 16, n° 9, 1971, p. 1473.
(5) G. OSTROGOVICH, M. NUTIU et R. NUTIU, *Rev. roum. Chim.*, 22, n° 5, 1977, p. 705.

Laboratoire de Chimie analytique,
E.N.S.C.L.,
B.P. n° 40,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Coefficients d'activité de transfert des ions dans les solvants eau-méthanol d'après l'hypothèse de l'électrolyte de référence.* Note (*) de **Claude Tissier,** présentée par M. Gaston Charlot.

Les solubilités des picrates de potassium et de tétraphénylarsonium et du tétraborate de potassium ont été mesurées, à 25°C, dans les milieux eau-méthanol. Les coefficients d'activité de transfert de ces électrolytes et celui du tétraphénylborate de tétraphénylarsonium ont été calculés. On en déduit les coefficients d'activité de transfert des ions en utilisant l'hypothèse de l'électrolyte de référence.

The solubilities of potassium and tetraphenylarsonium picrates and potassium tetraphenylborate was determined in methanol-water solvents at 25°C. Using the assumption that the values of transfer activity coefficient of anion and cation are equal for tetraphenylarsonium tetraphenylborate, the transfer activity coefficients of potassium and picrate ions are deduced.

Parmi les hypothèses extrathermodynamiques émises en vue de l'établissement des coefficients d'activité de transfert des ions $\gamma_{t(i)}$, l'hypothèse dite de l'électrolyte de référence est l'une des plus sûres [([1]), ([2])]. Elle est basée sur des différences de solvatation négligeables entre le cation et l'anion d'une molécule, les deux ions étant de grande dimension et sphériques. Grunwald, le premier, introduisit comme électrolyte de référence le tétraphénylborate de tétraphénylphosphonium ([3]). L'emploi de ce sel fut repris par Popovych qui étudia les milieux eau-méthanol ([4]). Ses résultats apparaissent sous forme de courbes de variations de $\log \gamma_{t(i)}$ en fonction de la composition du solvant.

Dans ces mêmes milieux, en vue de l'obtention de valeurs numériques précises, nous avons étudié le tétraphénylborate de tétraphénylarsonium (Ph_4AsBPh_4) dont l'emploi comme électrolyte de référence fut proposé par Alexander et Parker ([5]). L'hypothèse permettant d'estimer les coefficients d'activité de transfert des ions est :

$$\log \gamma_{t(BPh_4^-)} = \log \gamma_{t(Ph_4As^+)} = \frac{1}{2} \log \gamma_{t(Ph_4AsBPh_4)}.$$

La méthode expérimentale utilisée pour déterminer les coefficients d'activité de transfert de l'électrolyte de référence est la mesure des solubilités. Ph_4AsBPh_4 étant très peu soluble dans l'eau, la mesure des solubilités de ce composé est imprécise. Les coefficients d'activité de transfert de l'électrolyte de référence sont calculés à partir des coefficients d'activité de transfert du tétraphénylborate de potassium ($KBPh_4$), du picrate de tétraphénylarsonium (Ph_4AsPi) et du picrate de potassium (KPi) :

$$\log \gamma_{t(Ph_4AsBPh_4)} = \log \gamma_{t(KBPh_4)} + \log \gamma_{t(Ph_4AsPi)} - \log \gamma_{t(KPi)}.$$

Cette détermination indirecte a l'avantage d'accéder sans mesure supplémentaire aux coefficients d'activité de transfert des ions K^+ et Pi^-.

Les mesures de solubilité des trois sels sont effectuées par spectrophotométrie, à 355 nm pour les picrates, à 266 nm pour le tétraphénylborate. A ces longueurs d'onde, le coefficient d'extinction molaire de l'ion picrate varie de 14 200 (eau) à 15 900 (méthanol), celui de l'ion tétraphénylborate varie de 3 300 (eau) à 2 800 (méthanol). Les solutions vérifient la loi de Beer. Les solubilités molales, obtenues par transformation des solubilités molaires mesurées connaissant la densité des solutions, sont indiquées au tableau I.

Le coefficient d'activité de transfert d'un électrolyte mono-monovalent de l'état standard dans l'eau à l'état standard dans un autre solvant est

$$\log \gamma_t = \log \frac{{}^e a}{{}^s a} = \log \left(\frac{{}^e a_\pm}{{}^s a_\pm} \right)^2,$$

où ${}^e a$ et ${}^s a$ sont les activités dans l'eau et le solvant s de l'électrolyte, ${}^e a_\pm$ et ${}^s a_\pm$ les activités moyennes correspondantes.

Les coefficients moyens d'activité $\gamma_\pm$ sont calculés au moyen de la relation de Debye-Hückel :

$$-\log \gamma_\pm = \frac{A\sqrt{I}}{1 + B\mathring{a}\sqrt{I}}.$$

Les valeurs de A et B sont prises dans les tables [7]. La force ionique I est égale à la molalité de la solution. Les électrolytes ont été supposés entièrement dissociés sauf dans le méthanol pur où un degré de dissociation égal à 0,95 a été introduit dans nos calculs. Popovych indique

TABLEAU I

Solubilités molales à 25°C

Masse de méthanol (%)	KPi	$KBPh_4$	Ph_4AsPi
0	$2,41.10^{-2}$	$3,00.10^{-4}$	$4,17.10^{-5}$
10	2,00	4,80	6,43
20	1,82	5,18	$1,23.10^{-4}$
40	1,65	7,9	5,76
60	1,55	$1,51.10^{-3}$	$2,09.10^{-3}$
80	1,32	2,60	7,68
90	1,18	3,14	$1,25.10^{-2}$
100	1,04	4,37	1,87

Résultats de Popovych [6] (convertis en échelle molale) dans l'eau : KPi $2,42.10^{-2}$, $KBPh_4$ $1,74.10^{-4}$; dans le méthanol : KPi $1,09.10^{-2}$, $KBPh_4$ $3,95.10^{-3}$.

TABLEAU II

Coefficients d'activité de transfert ($\log \gamma_t$) *des électrolytes à 25°C*

Masse de méthanol (%)	KPi	$KBPh_4$	Ph_4AsPi	Ph_4AsBPh_4
10	0,160	−0,200	−0,376	−0,736
20	0,245	−0,467	−0,934	−1,646
40	0,351	−0,824	−2,255	−3,430
60	0,437	−1,351	−3,333	−5,127
80	0,613	−1,786	−4,369	−6,786
90	0,735	−1,981	−4,722	−7,438
100	0,871	−2,116	−4,937	−7,924

les valeurs 0,958 et 0,951 respectivement pour le degré de dissociation du tétraphénylborate et le picrate de potassium [6]. Le paramètre de dimension des ions $\mathring{a}$ est choisi égal à 5,5 Å dans tous les solvants. La littérature suggère des valeurs comprises entre 4,2 et 5,5 Å pour les ions tétraphénylborate [1] et entre 4,5 et 6 Å pour les picrates [6]. Les erreurs pouvant provenir de l'emploi de valeurs de $\mathring{a}$ correspondant aux limites de ces intervalles sont faibles.

TABLEAU III

Coefficients d'activité de transfert des ions à 25°C

Masse de méthanol (%)	$\log \gamma_{t\,(BPh_4^-)} = \log \gamma_{t\,(Ph_4As^+)}$	$\log \gamma_{t\,(K^+)}$	$\log \gamma_{t\,(Pi^-)}$
10	−0,37	0,17	−0,01
20	−0,82	0,36	−0,11
40	−1,72	0,89	−0,54
60	−2,56	1,21	−0,77
80	−3,38	1,60	−0,99
90	−3,72	1,74	−1,00
100	−3,96	1,85	−0,98

Les valeurs des coefficients d'activité de transfert des électrolytes sont données au tableau II, celles des ions au tableau III.

Parker et coll. ([5]) ont calculé les enthalpies libres de transfert de l'eau au méthanol pur, à partir de la même hypothèse, mais ces auteurs n'ont pas effectué la correction relative à la force ionique des solutions.

Les valeurs de $\gamma_{t(K^+)}$ ainsi déterminées vont permettre le calcul des coefficients d'activité de transfert d'autres ions soit à l'aide des enthalpies libres de transfert de molécules d'halogénures alcalins ([8]), soit à l'aide des potentiels normaux d'ions métalliques divalents que nous avons mesurés dans ces mêmes milieux ([9]).

(*) Séance du 14 novembre 1977.

([1]) O. Popovych, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1, 1970, p. 73.

([2]) D. Bauer et M. Breant, *Electroanalytical Chem.*, VIII, 1975, p. 297, A. J. Bard, éd., Marcel Dekker Inc., New York.

([3]) E. Grunwald, G. Baugham et G. Kohnstam, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5801.

([4]) O. Popovych, *Anal. Chem.*, 46, 1974, p. 2009.

([5]) R. Alexander et A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5549.

([6]) O. Popovych et R. M. Friedman, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 1673.

([7]) R. G. Bates et R. A. Robinson, *Chemical Physics of Ionic Solutions*, B. E. Conway et R. G. Barradas, éd., John Wiley, New York, 1966, p. 122.

([8]) D. Feakins et J. P. Voice, *J. Chem. Soc. Trans. Farad.*, I, 1972, p. 1390.

([9]) C. Tissier et E. Szij, Résultats non publiés.

Laboratoire des Interactions
Solutés-Solvants,
U.E.R. Sciences exactes
et naturelles,
63170 *Aubière.*

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Étude des phénomènes de redistribution des groupements monofonctionnels —F et —Cl sur des centres bore difonctionnels tri- et tétracoordonnés.* Note (*) de **Jean-Pierre Costes** et **Gérard Cros,** présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude, par résonance magnétique des noyaux ^{1}H et ^{11}B, des systèmes $BuBF_2/BuBCl_2$ et $AcAcBF_2/AcAcBCl_2$ permet de mettre en évidence l'existence de redistribution des substituants —F et —Cl. L'influence de la nature des centres sur de telles réactions est discutée.

A study by NMR (^{1}H *and* ^{11}B) *of the systems* $BuBF_2/BuBCl_2$, *and* $AcAcBF_2/AcAcBCl_2$ *shows the existence of a redistribution of the halogens. The influence of the nature of the redistribution centers is discussed.*

Dans le cadre d'une étude systématique des réactions de redistribution se produisant sur des centres bore (1), nous nous proposons de rapporter les résultats obtenus au cours de l'examen des systèmes :

$$(a)\quad BuBF_2/BuBCl_2 \qquad \text{et} \qquad (b)\quad AcAcBF_2/AcAcBCl_2,$$

les symboles Bu et AcAc désignant respectivement un groupement butyle (C_4H_9) et un motif acétylacétonate ($C_5H_7O_2$). Dans les deux cas, les conditions utilisées sont telles que seuls les substituants —F et —Cl interviennent dans la redistribution qui, ainsi, met en jeu des centres bore $\left(RB\langle, \text{ avec } R = Bu \text{ ou } AcAc\right)$ difonctionnels. Les centres diffèrent cependant par leur état d'hybridation : trigonal pour le système (*a*) et tétraédrique pour (*b*).

Les possibilités de redistribution d'halogènes sur des centres bore ont été déjà envisagées (2) et ont, en particulier, permis de caractériser des halogénures mixtes, mais ces travaux présentent rarement un caractère quantitatif.

Cependant, aucun système mettant en jeu des centres difonctionnels et tétracoordonnés n'a été examiné.

Résultats et discussions. — L'intervention d'une redistribution dans les systèmes (*a*) et (*b*) est attestée par les modifications subies par les spectres de résonance (^{1}H, ^{11}B et ^{19}F) de mélanges qui, initialement constitués par la juxtaposition des pics attribuables aux espèces RBF_2 et $RBCl_2$, présentent rapidement de nouvelles résonances. C'est ainsi que pour le système (*a*), on note l'apparition dans les spectres de ^{11}B d'un signal à $45{,}6 \,.\, 10^{-6}$ qui se situe ainsi entre les signaux attribués aux espèces $BuBF_2$ et $BuBCl_2$. Le déplacement $\delta = 45{,}6 \,.\, 10^{-6}$ est d'ailleurs très comparable aux valeurs généralement retenues dans la littérature pour les composés RBFCl (3) et peut certainement être attribué au composé BuBFCl. Des observations analogues peuvent être faites à propos du système (*b*). L'ensemble de ces données caractéristiques est résumé dans le tableau I. L'existence du composé mixte AcAcBFCl est confirmée *a posteriori* par l'étude quantitative de la réaction de redistribution : la cohérence de la description du système n'est atteinte qu'en attribuant à la troisième espèce formée la formule AcAcBFCl. Nous noterons encore l'absence de signal de résonance dans la zone des champs faibles ($\delta > 10 \,.\, 10^{-6}$), ce qui établit l'absence d'espèce renfermant un atome de bore hybridé trigonalement. L'examen de l'évolution des spectres de résonance en fonction du temps permet enfin de constater que l'état d'équilibre est atteint rapidement ($\simeq 24$ h) à la température de 33°C.

L'étude quantitative des systèmes à l'équilibre est réalisée suivant la procédure généralement utilisée [4]. La réaction est ici complètement décrite par une seule équation

$$RBF_2 + RBCl_2 \rightleftarrows 2\,RBFCl$$

(avec R = Bu ou AcAc) à laquelle correspond la constante

$$K_{II} = \frac{(RBFCl)^2}{(RBF_2)\,(RBCl_2)}$$

et la variation d'enthalpie $\Delta H_{II} = -(RT/2)\log(K_{II}/K_{II_s})$, K_{II_s} désignant la constante caractérisant un système idéal de redistribution au hasard ($K_{II_s} = 4$) pour lequel $\Delta H_s = 0$. Les constantes K_{II} relatives aux systèmes réels (*a*) et (*b*) sont déduites des concentrations (C_r) des différentes espèces à l'équilibre, ces concentrations étant elles-mêmes évaluées par intégration des signaux de résonance correspondants. La composition globale des échantillons est définie par le paramètre $R = (Cl)/(B)_{total}$.

TABLEAU I

Déplacements chimiques ($\delta \cdot 10^6$) *obtenus pour les différentes espèces présentes à l'équilibre dans les systèmes* $BuBF_2/BuBCl_2$ *et* $AcAcBF_2/AcAcBCl_2$

			δ^1H (AcAc)		$\delta^{13}C$ (AcAc)		
	$\delta^{11}B$	$\delta^{19}F$	CH_3	CH	CH_3	CH	CO
$BuBF_2$	28,2	3,3	–	–	–	–	–
BuBFCl	45,6	45,2	–	–	–	–	–
$BuBCl_2$	62,3	–	–	–	–	–	–
$AcAcBF_2$	0,0	−59,7	2,31	5,99	−54,6	23,5	114,6
AcAcBFCl	4,7	−45,4	2,35	6,10	−53,3	24,8	114,6
$AcAcBCl_2$	7,9	–	2,37	6,13	−52,9	26,5	114,6

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II, où figurent les concentrations observées (C_r) pour les différentes espèces ainsi que, entre parenthèses, les concentrations correspondant à une redistribution statistique. Ils conduisent à caractériser :

– le système (*a*), $BuBF_2/BuBCl_2$, par $K_{II} = 0{,}3 \pm 0{,}2$ et $\Delta H_{II} = 0{,}8$ Kcal . mole^{-1};

– le système (*b*), $AcAcBF_2/AcAcBCl_2$, par $K_{II} = 2{,}4 \pm 0{,}1$ et $\Delta H_{II} = 0{,}16$ Kcal . mole^{-1}.

Il apparaît ainsi que les deux systèmes s'écartent relativement peu du modèle statistique. Ceci est particulièrement vrai pour le système (*b*). La différence entre les deux systèmes tout en restant faible est cependant significative comme le montre la considération des valeurs moyennes des rapports $(RBFCl)_{exp}/(RBFCl)_s$ qui sont égales à 0,45 pour R = Bu et même à 0,90 pour R = AcAc. L'espèce mixte AcAcBFCl est donc nettement favorisée par rapport à l'espèce BuBFCl. Cette différence doit être mise en rapport avec la différence de mode d'hybridation du centre de redistribution et plus particulièrement avec l'augmentation de la répulsion entre les deux halogènes quand l'angle d'hybridation diminue.

Pour compléter cette analyse, nous pouvons utiliser les données disponibles dans la littérature. D'après les travaux de Lappert et coll. (3) on peut caractériser le système $C_6H_5BF_2/C_6H_5BCl_2$ par une constante $K_{II}=0,32$ qui est donc identique à celle que nous obtenons pour le système $BuBF_2/BuBCl_2$. La réactivité du centre bore n'est donc pas modifiée par la présence d'un reste phényle.

TABLEAU II

Répartition (mole %) *des espèces à l'équilibre dans les systèmes* $BuBCl_2/BuBF_2$, $AcAcBCl_2/AcAcBF_2$ *et dans le modèle statistique* ( )* *en fonction de leur composition globale* R ($R=[Cl]/[B]_{total}$)

R	$BuBCl_2$	BuBFCl	$BuBF_2$
0.62	17,1 (6,8)*	17,9 (38,5)	65,0 (54,7)
0,98	31,4 (17,6)	21,2 (48,8)	47,4 (33,6)
1,42	54,8 (42,3)	21,0 (45,5)	24,2 (12,2)

R	$AcAcBCl_2$	AcAcBFCl	$AcAcBF_2$
0,54	5,0 (3,6)*	28,0 (30,8)	67,0 (65,6)
0,74	13,0 (10,3)	38,0 (43,5)	49,0 (46,2)
0,95	23,0 (20,3)	44,0 (49,5)	33,0 (30,2)
1,02	26,0 (23,0)	44,0 (49,9)	30,0 (27,1)
1,16	33,0 (30,3)	44,0 (49,5)	23,0 (20,2)
1,40	54,0 (51,8)	36,0 (40,3)	10,0 (7,8)

D'autre part si l'on considère les redistributions dans les systèmes BF_3/BCl_3 (5) où les centres sont dans un état d'hybridation trigonal et offrent trois fonctions disponibles, les constantes caractérisant les équilibres

$$2\,BF_3+BCl_3 \rightleftarrows 3\,BF_2Cl \quad \text{et} \quad BF_3+2\,BCl_3 \rightleftarrows 3\,BFCl_2$$

sont trouvées égales respectivement à 0,20 et 0,30 ($t=33,5°C$) et les variations d'enthalpie à 1,0 et 0,8 Kcal . $mole^{-1}$. Ces valeurs sont encore identiques à celles que nous avons obtenues pour le système (*a*), ce qui tend à montrer que le nombre de fonctions offertes par le centre n'a que très peu d'influence sur la réaction de redistribution. Par contre l'influence de l'état d'hybridation telle qu'elle ressort de la comparaison des systèmes (*a*) et (*b*) apparaît plus marquée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les composés $RBCl_2$ et RBF_2 ($R=C_4H_9$ et $C_5H_7O_2$) ont été préparés suivant les méthodes déjà décrites [(6)-(8)] sauf dans le cas du composé $C_5H_7O_2BCl_2$ qui est original. Ce composé a été obtenu par réaction de BCl_3 sur $(C_3H_7)_2BC_5H_7O_2$; il a été caractérisé par analyse élémentaire et par spectroscopie de RMN (^1H, ^{11}B et ^{13}C). Les divers spectres de RMN ont été obtenus à 60 MHz (^1H), 19,25 MHz (^{11}B) et 22,3 MHz (^{13}C). Les déplacements chimiques sont repérés par rapport à des étalons internes — $(CH_3)_4$ Si pour ^1H, $CDCl_3$ pour ^{13}C — et externes $(C_2H_5)_2O.BF_3$ pour ^{11}B, CF_3COOH pour ^{19}F. L'intégration de la surface des pics de résonance a été effectuée à l'aide d'un analyseur de courbes.

(*) Séance du 21 novembre 1977.

(1) J. P. Costes, G. Cros et J. P. Laurent, *Can. J. Chem.*, 54, 1976, p. 2996.
(2) M. J. Bula, J. S. Hartman et C. V. Raman, *Can. J. Chem.*, 53, 1975, p. 326.
(3) S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert et B. Pedley, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1974, p. 1214.
(4) J. R. van Wazer, *Amer. Scientist.*, 50, 1962, p. 450.
(5) M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, T. R. Spalding et H. Nöth, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, p. 383.
(6) P. A. McCusker, E. C. Ashby et H. S. Makowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, *79*, *1957*, p. 5182.
(7) J. P. Tuchagues et J. P. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4160.
(8) G. T. Morgan et R. B. Tunstall, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1924.

Laboratoire
de Chimie de coordination,
C.N.R.S.,
B.P. n° 4142,
31030 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de la ninhydrine vis-à-vis de différents éthers phénoliques.* Note (*) de **Henri de Rogier, Nguyen Dinh An** et **André Martinet,** présentée par M. Henri Normant.

L'action de la ninhydrine sur différents éthers phénoliques permet d'accéder aux diaryl-2 . 2 indanediones-1 . 3 et aux aryl-2 hydroxy-2 indanediones-1 . 3. La saponification de ces deux types de composés conduit respectivement aux (diarylméthyl)-3 hydroxy-3 phtalides et aux aryl-3 dihydro-3 . 4 isocoumarinones-4. Par réduction, les diaryl-2 . 2 indanediones-1 . 3 se transforment en diarylméthyl-3 phtalides et les aryl-2 hydroxy-2 indanediones-1 . 3 en aryl-3 hydroxy-4 dihydro-3 . 4 isocoumarines.

The action of Ninhydrin on some phenolic ethers leads to 2,2-diaryl 1,3-indandiones and 2-aryl-2-hydroxy 1,3-indandiones. These compounds, treated by methanolic potassium hydroxide, give respectively 3-diarylmethyl 3-hydroxyphthalides and 3-aryl 3,4-dihydro 4-isocoumarinones. By reduction, 2,2-diaryl 1,3-indandiones are transformed into 3-diarylmethylphthalides and 2-aryl 2-hydroxy 1,3-indandiones into 3-aryl 4-hydroxy 3,4-dihydroisocoumarines.

La réactivité de la ninhydrine vis-à-vis des composés azotés et des fonctions oxygénées a été étudiée par de nombreux auteurs [(1) à (9)]. Mais ses réactions avec les dérivés de carbures aromatiques n'ont fait, jusqu'à maintenant, l'objet d'aucune étude. Il faut signaler toutefois que Moubasher a préparé il y a quelques années la diphényl-2 . 2 indanedione-1 . 3 en faisant réagir l'indanetrione sur le benzène (10).

TABLEAU I.

A : diaryl-2 . 2 indanedione-1 . 3 (2 Ar)

Ar ≡	F°C	ν(C=O) cm⁻¹	Rdt %
$-C_6H_4-OCH_3$	135	1700 1735	90
$-C_6H_4-OC_2H_5$	152	1700 1740	65
$-C_6H_3(OCH_3)_2$	144	1700 1740	80

Aussi nous a-t-il paru intéressant d'étudier l'action de différents éthers phénoliques sur la ninhydrine en vue d'obtenir des diaryl-2 . 2 indanedione-1 . 3 (formule A, tableau I) et des aryl-2 hydroxy-2 indanediones-1 . 3 (formule B, tableau II).

Les produits de type A sont obtenus par action de la ninhydrine sur différents éthers phénoliques en présence d'une solution acétique de chlorure de zinc portée à 80°C pendant 20 mn. Nous avons ainsi obtenu des diaryl-2 . 2 indanediones-1 . 3 avec l'anisol, le phénétol, et l'orthodiméthoxybenzène. Le paradiméthoxybenzène conduit dans les mêmes conditions à la (diméthoxy-2 . 5 phényl)-2 hydroxy-2 indanedione-1 . 3 (composé de type B).

TABLEAU II

B (2-hydroxy-2-aryl-indane-1,3-dione)

Ar	Rd %	F°C	νC=O cm^{-1}	νOH cm^{-1}	δOH ppm	δOCH_3 ppm
2,4-$(OCH_3)_2$	100	138	1700, 1750	3380	5,73 (CD_3COCD_3)	3,23; 3,70
2,5-$(OCH_3)_2$	70	160	1700, 1745	3380	3,53 ($CDCl_3$)	3,23; 3,73
2-OCH_3-4,5-$(CH_3)_2$	65	170	1710, 1755	3400	3,77 ($CDCl_3$)	3,22; 2,22 ($2CH_3$)
2-OC_2H_5-4,5-$(CH_3)_2$	65	177	1700, 1740	3390	3,33 ($CDCl_3$)	3,60 ($O-CH_2$); 0,57 ($-CH_2-CH_3$); 2,20 ($2CH_3$)

TABLEAU III

D (3-(diarylméthylène)phtalide)

Ar	F°C	Rdt %	νC=O cm^{-1}	δOCH_3 ppm ($CDCl_3$)
4-OCH_3	152	72	1770	3,75; 3,85
4-OC_2H_5	116	75	1765	CH_3: 1,37; 1,45 — CH_2: 4,02; 4,10
3,4-$(OCH_3)_2$	178	80	1760	3,83; 3,88; 4,00

TABLEAU IV

E (3-aryl-isochromane-1,4-dione)

Ar	F°C	Rdt %	νC=O cm^{-1} Lactone	νC=O cm^{-1} Cétone
2,4-$(OCH_3)_2$	198	60	1750	1670
2,5-$(OCH_3)_2$	146	70	1730	1700
2-OCH_3-4,5-$(CH_3)_2$	162	65	1760	1715
2-OC_2H_5-4,5-$(CH_3)_2$	150	80	1720	1690

TABLEAU V

$Ar_2C{=}O$, Ar ≡	F°C	Rdt %	ν C=O cm^{-1}
—C_6H_4—OCH_3	148	100	1645
—C_6H_4—OC_2H_5	131	100	1635
—C_6H_3—OCH_3, OCH_3	145	100	1640

TABLEAU VI

type de composés	Ar ≡	F°C	Rdt %	ν(C=O) cm^{-1}	ν(OH) cm^{-1}	δCH_3 ppm
F	—C_6H_4—OCH_3	134	70	1765		3,61; 3,73
F	—C_6H_4—OC_2H_5	118	75	1765		1,26; 1,33
F	—C_6H_3—OCH_3, OCH_3	173	70	1770		3,66; 3,71; 3,76; 3,83
G	—C_6H_3—OCH_3, OCH_3	160	90	1750	3430	
G	—C_6H_3—OCH_3, H_3CO	145	80	1745	3380	
G	—C_6H_2—H_3CO, CH_3, CH_3	173	70	1735	3440	
G	—C_6H_2—H_5C_2O, CH_3, CH_3	135	60	1760	3400	
H	—C_6H_3—OCH_3, H_3CO	187	75	1770		
H	—C_6H_3—OCH_3, H_3CO	156	65	1765		
H	—C_6H_2—CH_3, CH_3, H_3CO	131	65	1760		
H	—C_6H_2—CH_3, CH_3, OC_2H_5	182	60	1765		

Les points de fusions ont été déterminés sur banc chauffant « Kofler ». Les spectres infrarouges ont été tracés sur « Beckman IR 33 » et les spectres RMN sur « Perkin Elmer R 24 ».

De façon plus générale les produits de type B sont obtenus par action d'éthers phénoliques tels que le *m*-diméthoxybenzène, le diméthyl-3.4 anisol et le diméthyl-3.4 phénétol en solution acétique sur l'indanetrione préparée selon la technique préconisée par Schönberg et Moubasher ([11]).

L'action de la potasse méthanolique 2 N sur les composés de type A conduit aux (diarylméthyl)-3 hydroxy-3 phtalides (C). Ces produits sont isolés sous forme d'huile par acidification des solutions alcalines et traités à ébullition par un mélange d'acide acétique et de pyridine ([12]) en vue de les transformer en (diaryl méthylène)-3 phtalides (D) qui eux sont des produits bien cristallisés et aisément purifiables (tableau III).

Les composés B conduisent, par hydrolyse alcaline, aux aryl-3 dihydro-3.4 isocoumarinones-4 (E) (tableau IV).

L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin des composés A, C ou D conduit aux diaryl cétones correspondantes et à l'acide phtalique (tableau V).

La réduction des diaryl-2.2 indanediones-1.3 de type (A) par l'alliage de Raney en milieu alcalin conduit aux diarylméthyl-3 phtalides (F).

La réaction s'effectue selon la technique proposée par P. L. Cook ([13]). Les spectres d'absorption infrarouge des diarylméthyl-3 phtalides obtenus présentent une bande intense vers 1 770 cm^{-1} caractérisant la vibration d'élongation $\nu(C=O)$ des lactones pentagonales. Les spectres de RMN protonique de ces diarylméthyl-3 phtalides (composés de type F, tableau VI) mettent en évidence une non-équivalence magnétique nucléaire des deux noyaux arylés. Cette non-équivalence magnétique est due probablement à une différence de population des conformères.

Dans les mêmes conditions de réduction, les aryl-2 hydroxy-2 indanediones-1.3 (composés de type B) conduisent aux aryl-3 hydroxy-4 dihydro-3.4 isocoumarines (composés de type G, tableau VI). La déshydratation de ces dernières par un mélange d'acides acétique-chlorhydrique à ébullition donne accès aux aryl-3 isocoumarines correspondantes (composés de type H, tableau VI).

(*) Séance du 21 novembre 1977.

(1) S. Ruhemam, *J. C. S.*, 99, 1911, p. 797 et 1482.
(2) V. J. Harding et W. Arneford, *J. Biol. Chem.*, 25, 1916, p. 332.
(3) M. Polonowski et F. Moreno-Martin, *C. R. Soc. Biol.*, 120, 1935, p. 28.
(4) E. Neuzil et J. C. Breton, *Ind. Chim. Belge*, 27, n° 5, 1962, p. 547.
(5) J. Wachsmuth, *J. Pharm. Belge*, 4, 1949, p. 186.
(6) P. Baudet et E. Cherbuliez, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1612.
(7) S. Oden et B. von Hofsten, *Nature*, 173, 1954, p. 449.
(8) L. R. Jones et J. A. Riddick, *Anal. Chem.*, 40, 1957, p. 1214.
(9) J. Labarre et E. A. Martin, *Rev. Can. Biol.*, 13, 1954, p. 389.
(10) R. Moubasher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3245.
(11) A. Schönberg et R. Moubasher, *J. Chem. Soc.*, 71, 1943.
(12) P. Aubrun, *Thèse Sciences physique*, Paris, 1963.
(13) P. L. Cook, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3873.

N. D. A. : *Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences et des Techniques, 25030 Besançon Cedex;*

H. de R. et A. M. : *Institut universitaire de Technologie, Département de Chimie, 30, avenue de l'Observatoire, 25000 Besançon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la N,N-diméthylhydrazine sur les aldéhydes α-halogénés. Voie d'accès aux hydrazones et aux aldéhydes α-éthyléniques.* Note (*) de **Lucette Duhamel** et **Jean-Yves Valnot,** présentée par M. Henri Normant.

L'action de la N,N-diméthylhydrazine sur les aldéhydes α-bromés possédant un hydrogène en β conduit aux hydrazones α-éthyléniques, qui peuvent être hydrolysées aisément en aldéhydes α-éthyléniques.

The reaction of N,N-diméthylhydrazine on the α-bromoaldehydes with hydrogen in the β-position leads to α-ethylenic hydrazones which are readily hydrolysed into α-ethylenic aldehydes.

L'action des N-arylhydrazines sur les α-halogénocétones stéroïdes permet d'accéder facilement aux N-arylhydrazones α-éthyléniques correspondantes ([1]); avec les aldéhydes α-halogénés, la réaction qui conduit aux N-arylhydrazones α-halogénées ([2]) n'a pas été développée.

Nous avons étudié l'action de la N,N-diméthylhydrazine sur les aldéhydes α-bromés possédant un hydrogène en β **1** ([3]). Lorsqu'on opère dans le THF à reflux en présence de carbonate de potassium anhydre, on obtient directement les hydrazones α-éthyléniques **2** (tableau I). Avec les cétones α-bromées, dans les mêmes conditions, il se forme des goudrons.

Les hydrazones **2** sont hydrolysées aisément, en milieu acide ([4]), en aldéhydes α-éthyléniques **3** (tableau II). Tous les aldéhydes **3** décrits sont connus :

1 — Br, H, O —($Me_2N{-}NH_2$)→ 2 — $NNMe_2$ —($H_3O^{\oplus}$)→ 3 — O

Les hydrazones **2** *a* et **2** *h* avaient été synthétisées à partir des aldéhydes **3** *a* et **3** *h* [([4]), ([5])]. Corey et coll. ont récemment décrit une synthèse de ces composés à partir des hydrazones saturées [([6]), ([7])].

Les spectres de RMN des hydrazones, ainsi que les résultats de la littérature ([5]), sont en faveur de la structure E, *s trans*, anti, représentée sur le tableau I. Les termes **2** *a* à **2** *d* et **2** *h* sont accompagnés d'un isomère minoritaire (14 à 28 %) qui vraisemblablement ne diffère que par la structure Z, par rapport à la double liaison carbone-carbone.

La caractérisation a été complétée par la synthèse indépendante de l'hydrazone **2** *a*, à partir de l'aldéhyde **3** *a* et par la transformation de l'hydrazone **2** *c* en cyanure d'hexène-1 yle **4** *c*, selon ([9]) :

$$\underset{\mathbf{2}c}{n\,C_4H_9-CH=CH-CH=N-NMe_2} \xrightarrow[\text{2. EtONa, EtOH}]{\text{1. MeI}} \underset{\mathbf{4}c}{n\,C_4H_9-CH=CH-CN}$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — (1) *Heptène-2 al N,N-diméthylhydrazone* : **2** *c*. — Dans un ballon tricol de 250 cm³, on porte à reflux 19,3 g (0,1 mole) de bromo-2 heptanal ([8]) en solution dans 100 cm³ de THF et 10 g (0,15 mole) de carbonate de potassium anhydre. On ajoute lentement 9 g (0,15 mole) de N,N-diméthylhydrazine dans 40 cm³ de THF (formation d'une mousse abondante). L'addition terminée, on maintient l'agitation et le reflux pendant 1 h. On laisse refroidir, filtre et évapore le solvant. Le résidu est distillé.

TABLEAU I

Hydrazones α-éthyléniques **2** (*)

Formule	Rdt (%)	É (°C) (Torr)	Infrarouge (film) ν cm^{-1}	Ultraviolet (C_6H_{12}) λ mm (Σ Mole/l.cm)	^{1}H-RMN (60 MHz) (solvant, δ 10^{-6}, J Hz
2a CH_3–CH=CH–CH=N–N$(CH_3)_2$	45	65-68 (16)	1570 970	275 (25000)	C_6D_6: 7,28 et 7,05 (2 d, 18/82, 1 H, J = 8,6 et 8); 6,4 et 6,15 (d.d, 1 H, J = 8 et 16); 5,95 et 5,7 (d.q, 1 H, J = 6,4 et 16); 2,82 et 2,87 (2 s, 18/82, 6 H); 1,85 (d, 3 H, J=6,4)
2b nC_3H_7–CH=CH–CH=N–N$(CH_3)_2$	64,5	54 (0,35)	1565 975	275 (26500)	$(CD_3)_2CO$: 7,33 et 7,1 (2 d, 14/86, 1 H, J = 8,6 et 8); 6,45 et 6,18 (d.d, 1 H, J = 16); 5,95 et 5,7 (d.t, 1 H, 6, J = 16); 2,82 et 2,87 (2 s, 14/86, 6 H); 2,35 - 1,1 (m, 4 H); 0,9 (t, 3 H, J = 6)
2c nC_4H_9–CH=CH–CH=N–N$(CH_3)_2$	76	72 (0,7)	1570 970	275 (23500)	C_6D_6 : 7,3 et 7,05 (2 d, 20/80, 1 H, J = 9,3 et 8,6); 6,65 et 6,4 (d.d, 1 H, J = 8,6 et 16); 5,85 et 5,6 (d.t, 1 H, J = 6,7 et 16); 2,65 (s, 6 H); 2,35-0,8 (m, 9 H)
2d nC_7H_{15}–CH=CH–CH=N–N$(CH_3)_2$	65	149 (19)	1570 970	275 (28600)	$CDCl_3$: 7,28 et 7,07 (2 d, 14/86, 1 H, J = 9,2 et 8); 6,4 et 6,15 (d.d, 1 H, J = 8 et 16); 5,92 et 5,75 (d.t, 1 H, J = 6,2 et 16); 2,88 et 2,82 (2 s, 14/86, 6 H); 2,3-0,7 (m, 15 H)
2e tC_4H_9–CH=CH–CH=N–N$(CH_3)_2$	71	44-45 (0,25)	1570 975	275 (25000)	C_6D_6 : 6,98 (d, 1 H, J = 8,6); 6,55 et 6,28 (d.d, 1 H; J = 8,6 et 16); 5,72 (d, 1 H, J = 16); 2,65 (s, 6 H); 1,01 (s, 9 H)
2f $(CH_3)_2$C=CH–CH=N–N$(CH_3)_2$	84,5	40-41 (0,9)	1570	275 (25900)	$(CD_3)_2CO$: 7,25 (d, 1 H, J = 9,3); 5,95 (d.m, 1 H, J = 9,3); 2,8 (s, 6 H); 1,8 (s, 6 H)
2g CH_2=C(CH_3)–CH=N–N$(CH_3)_2$	86,5	35 (16)	1615 1560 890 860		$CDCl_3$: 7,03 (s, 1 H); 5,05 (m, 2 H); 2,85 (s, 6 H); 1,91 (s, 3 H)
2h CH_3–CH=C(CH_3)–CH=N–N$(CH_3)_2$	52	63-64 (16)	1640 1610 1570		C_6D_6 : 7,1 et 7,42 (s, 28/72, 1 H); 5,62 (m, 1 H); 2,87 et 2,8 (2 s, 28/72, 6 H); 1,83 et 1,7 (2 s, 74/26, 6 H)
2i (cyclohexényl)–CH=N–N$(CH_3)_2$	84	80 (0,7)	1640 1575	275 (24700)	C_6D_6 : 7,0 (s, 1 H); 5,7 (m, 1 H); 2,62 (s, 6 H); 2,5-1,3 (m, 6 H)

(*) Les hydrazones **2** ont fourni des analyses élémentaires satisfaisantes : C ±0,35 %, H ±0,20 %, N ±0,25 %.

TABLEAU II

Hydrolyse des hydrazones α-éthyléniques

en aldéhydes α-éthyléniques **3** $>C_{\beta}=C_{\alpha}-CH_aO$

Formule		Rdt (%)	É (°C)/Torr	RMN*, $CDCl_3$, δ 10^{-6}		
				H_a	H_α	H_β
$nC_3H_7(H)C=C(H)CHO$	**3** *b*	32	48-49/16	9,65 (d)	6,0 et 6,15 (2d)	6,85 et 7,1 (2t)
$nC_4H_9(H)C=C(H)CHO$	**3** *c*	61	71-72/15	9,6 (d)	6,0 et 6,25 (2d)	6,8 et 7,1 (2t)
$nC_7H_{15}(H)C=C(H)CHO$	**3** *d*	72	83-85/0,3	9,55 (d)	5,95 et 6,25 (2d)	6,75 et 7,05 (2 t)
$tC_4H_9(H)C=C(H)CHO$	**3** *e*	66	89-90/105	9,6 (d)	6,0 et 6,15 (2d)	6,9 (d)
$(CH_3)_2C=C(H)CHO$	**3** *f*	22	130-133/760	10,1 (d)	6,9 (m)	
cyclohexène (H, CHO)	**3** *i*	83	80/16	9,5 (s)		6,9 (m)

* $J_{H_aH_\alpha} \sim 8$ Hz, $J_{H_\alpha H_\beta} \sim 16$ Hz.

(2) *Heptène*-2 *al* : **3** *c*. — Dans 45 cm^3 d'eau, on ajoute 15 cm^3 d'H_2SO_4, puis en agitant 7 g (0,05 mole) d'hydrazone **2** *c*. La solution est agitée 30 mn, puis extraite à l'éther pendant 12 h. La phase éthérée est lavée par 50 cm^3 d'une solution saturée de Na_2CO_3, séchée et distillée.

(3) *Cyanure d'hexène*-1 *yle* : **4** *c*. — Il a été synthétisé selon ([9]).

É 78-81°C/16 mmHg, Rdt 42 %, infrarouge (film) 2 240 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$) 1 640 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$).

RMN : δ . 10^{-6} ($CDCl_3$, TMS) : 6,65 et 6,96 (d . t, 1 H, J = 16 Hz, J = 6,5 Hz); 5,35 (d, 1 H, J = 16 Hz); 2,25 (m, 2 H); 1,6 à 0,8 (m, 7 H).

(*) Séance du 28 novembre 1977.

(1) V. R. MATTOX et E. C. KENDALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2290.
(2) A. ROSS et R. N. RING, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 579.
(3) J. Y. VALNOT, *Thèse ès Sciences Physiques*, Rouen, 1977.
(4) B. V. IOFFE et Z. N. ZELENIN, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 141, 1961, p. 1289.
(5) B. V. IOFFE, V. V. TSIBUL'SKII, N. M. ANODINA et V. P. SIVKOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 5, (7), 1969, p. 1162.
(6) E. J. COREY, D. ENDERS et M. G. BOCK, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 7.
(7) E. J. COREY et S. KNAPP, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3667.
(8) P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et J. Y. VALNOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1465.
(9) R. F. SMITH et L. E. WALKER, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4732.

Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des acétals benzylidéniques du désoxy-2 β-L-Fucoside de méthyle et de l'α-D-digitoxoside de méthyle.* Note (*) de **Jean Boivin, Mary Païs** et **Claude Monneret**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le didésoxy-2.6 β-L-*lyxo*-hexopyrannoside (ou désoxy-2 β-L-fucoside) de méthyle et le didésoxy-2.6 α-D-*ribo*-hexopyrannoside (ou α-D-digitoxoside) de méthyle ont été obtenus avec d'excellents rendements à partir de l'*O*-benzylidène-4.6 désoxy-2 α-D-*ribo*-hexopyrannoside de méthyle. La préparation de leurs acétals benzylidéniques a permis d'accéder, après traitement par le N-bromosuccinimide, à des dérivés bromés en C-3 ou C-4 précurseurs d'amino-3 ou amino-4 tridésoxy-2.3.6 ou 2.4.6 hexoses.

Methyl 2,6-*dideoxy*-β-L-lyxo-*hexopyranoside (or methyl* 2-*deoxy*-β-L-*fucoside) and methyl* 2,6-*dideoxy*-α-D-ribo-*hexopyranoside (or methyl* α-D-*digitoxoside) were obtained in good yield from methyl* 4,6-*O-benzylidene* α-D-ribo-*hexopyranoside. The corresponding benzylidene acetals were treated with* N-*bromosuccinimide leading to* 3 *or* 4-*bromo-derivatives which could be used as intermediates for the preparation of* 3 *or* 4-*amino*-2,3,6 *or* 2,4,6-*hexoses.*

La parution d'un mémoire de Horton [1] concernant la synthèse du didésoxy-2.6 L-*lyxo*-hexose (désoxy-2 L-fucose) et de son épimère de configuration D-*ribo* (digitoxose) nous incite à publier sans tarder nos propres résultats.

Nos recherches concernant l'hémisynthèse d'anthracyclines antitumorales du type daunorubicine et adriamycine [2] par modifications de la partie hydrate de carbone, nous ont en effet amenés à réaliser récemment la synthèse des amino-4 tridésoxy-2.4.6 *O*-méthyl-3 L-*arabino* et L-*lyxo*-hexoses [3] et de l'amino-3 tridésoxy-2.3.6 L-*xylo*-hexose [4]. A côté de ces synthèses stéréospécifiques, un autre moyen d'accéder à des amino-3 ou amino-4 tridésoxy-2.3.6 ou 2.4.6 hexopyrannoses consiste à préparer intermédiairement des acétals benzylidéniques en 3.4, dont l'ouverture par le N-bromosuccinimide [5] conduit facilement à des dérivés bromés et, de là, à des époxydes [6]. C'est dans ce but qu'ont été préparés les acétals benzylidéniques du didésoxy-2.6 β-L-*lyxo*-hexopyrannoside et du didésoxy-2.6 α-D-*ribo*-hexopyrannoside de méthyle, c'est-à-dire du désoxy-2 β-L-fucoside de méthyle et de l'α-D-digitoxoside de méthyle.

Ces synthèses ont été réalisées à partir de l'O-benzylidène-4.6 désoxy-2 α-D-*ribo*-hexopyrannoside de méthyle, I, préparé lui-même à partir de l'α-D-glucopyrannoside de méthyle, selon le schéma précédemment décrit [[7], [8]]. L'acétylation de I (anhydride acétique et pyridine, 40 h, 50°C) conduit quantitativement à l'ester II (F 78°, méthanol, $[\alpha]_D^{20} = +148°$) [16] dont le cycle benzylidénique est ouvert par le N-bromosuccinimide en solution dans le tétrachlorure de carbone [5]. Le dérivé bromé III (Rdt 80 %; F 136-137° éther, $[\alpha]_D^{20} = +142°$ [16]) permet d'accéder soit au *ribo*-hexopyrannoside de méthyle de configuration D, V, soit au *lyxo*-hexopyrannoside de méthyle de configuration L, VIII, par inversion de la configuration en C-5.

Dans le premier cas, l'hydrogénation catalytique de III (charbon palladié à 10 %, triéthylamine, méthanol) fournit IV (Rdt 94 %; F 52-53° hexane, $[\alpha]_D^{20} = +165°$) dont les fonctions hydroxylées en C-3 et C-4 sont libérées par transestérification (solution méthanolique de méthanolate de sodium 0,1 M). Le diol V (Rdt 95 %) est identifié au didésoxy-2.6 α-D-*ribo*-hexopyrannoside de méthyle ou α-digitoxoside de méthyle (laque, $[\alpha]_D^{20} = +164°$ [16]; [1], $[\alpha]_D = +192{,}4°$ méthanol et $+169{,}1°$ chloroforme; [9], $+192°$ méthanol; [10], $+178{,}4°$ chloroforme; [11], $+174°$ chloroforme].

Dans le second cas, l'hexène-5 pyrannoside de méthyle VI est obtenu (Rdt 70 %) en traitant le bromo-ester III par le fluorure d'argent dans la pyridine [(3), (4), (12)]. Les fonctions hydroxyles de cet énose (laque, $[\alpha]_D^{20} = +84°$) (16) sont libérées (*cf.* obtention de V) et l'hydrogénation du sucre insaturé VII (nickel préparé selon Raney, éthanol absolu) conduit stéréospécifiquement au didésoxy-2.6 β-L-*lyxo*-hexopyrannoside de méthyle VIII (F 111°, $[\alpha]_D^{20} = +50°$ (16); (1), F 110°, $[\alpha]_D = +50°$ chloroforme; (13), F 108-109°; $[\alpha]_D = +48°$ chloroforme).

I R = H
II R = Ac

III

IV R_1 = Bz, R_2 = Ac
V R_1 = R_2 = H

VI R_1 = Bz, R_2 = Ac
VII R_1 = R_2 = H

VIII

IX R_1 = CH_3, R_2 = H
X R_1 = H, R_2 = CH_3

XI R_1 = H, R_2 = CH_3
XIII R_1 = CH_3, R_2 = H

XII

XIV

Le traitement des diols V et VIII par de l'α, α-diméthoxytoluène en solution dans du N, N-diméthylformamide, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique (14), fournit de façon quantitative les acétals benzylidéniques IX et X.

En ce qui concerne l'acétal du L-fucoside X, on obtient un mélange, sensiblement à parties égales, d'isomères *endo* et *exo*. Les proportions sont évaluées par examen du spectre de RMN où apparaissent deux signaux de protons benzyliques. Par cristallisations répétées, on isole le diastéréoisomère dont le signal du proton benzylique est localisé à champ plus faible dans le mélange, c'est-à-dire l'isomère *exo* (15) : F 72-76° hexane-acétone; 4 : 1, v/v; $[\alpha]_D^{20} = +17°$ (16); spectre de RMN protonique ($CDCl_3$) : δ 1,43 (d, 3, J = 6 Hz, CH_3), 3,50 (s, 3, OCH_3), 4,33 (dd, 1, J = 9 Hz, J' = 2,5 Hz, H-1), 6,10 (s, 1, CHPh), 7,30 (s, large, 5, Ph).

En revanche, dans le cas de l'acétal du digitoxoside, IX, on obtient un seul isomère. Le déplacement chimique du signal du proton benzylique ([15]) est celui d'un isomère *endo* : laque, $[\alpha]_D^{20} = +105°$ ([16]). Spectre de RMN protonique : δ 1,31 (d, 3, J=6 Hz, CH_3), 2-2,30 (m, 2, H-2 et H-2'), 3,33 (s, 3, OCH_3), 3,70-4,00 (m, 2, H-3 et H-4), 4,26 (q, 1, J=6 Hz, H-5), 4,66 (dd, 1, J=5 Hz, J'=5 Hz, H-1), 5,73 (s, 1, CHPh), 7,26 (s, large, 5, Ph).

Les premières études se rapportant à la réactivité de ces acétals vis-à-vis du N-bromosuccinimide selon le protocole d'Hanessian ([5]) montrent que l'acétal X donne régio- et stéréospécifiquement le dérivé bromé en C-3 de configuration L-*xylo* XI, tandis que l'acétal IX donne un mélange de dérivés bromés en C-3 et C-4, XII et XIII de configuration D-*xylo* et D-*arabino*.

La structure de XI (laque, $[\alpha]_D^{20} = -30°$) ([16]) est déterminée d'après son spectre de RMN protonique, les attributions des différents signaux étant confirmées par double irradiation. Ce dérivé peut être le précurseur immédiat de la daunosamine ([2]), amino-3 tridésoxy-2.3.6 L-*lyxo*-hexose.

Les dérivés bromés XII et XIII n'ont pu être séparés jusqu'ici. Toutefois, leur traitement par une solution méthanolique de méthanolate de sodium 0,5 M conduit bien à un seul époxyde XIV, dont les données spectroscopiques (infrarouge et RMN) sont rigoureusement identiques à celles de son énantiomère ([3]), l'anhydro-3.4 didésoxy-2.6 α-L-*ribo*-hexopyrannoside de méthyle. Une étude concernant l'ouverture de cet époxyde par divers agents nucléophiles azotés est en cours.

Les composés nouveaux décrits ont fourni des analyses centésimales et des spectres de résonance magnétique nucléaire en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 21 novembre 1977.

([1]) T. M. Cheung, D. Horton et W. Weckerle, *Carbohydr. Res.*, 58, 1977, p. 139.

([2]) F. Arcamone, *Lloydia*, 40, 1977, p. 45.

([3]) C. Monneret, C. Conreur et Q. Khuong-Huu, *Carbohydr. Res.* (sous presse).

([4]) J. Boivin, M. Païs et C. Monneret, *Carbohydr. Res.* (sous presse).

([5]) S. Hanessian, *Carbohydr. Res.*, 2, 1966, p. 86.

([6]) C. Monneret, J. C. Florent, N. Gladieux et Q. Khuong-Huu, *Carbohydr. Res.*, 50, 1976, p. 35; J. C. Florent, C. Monneret et Q. Khuong-Huu, *Carbohydr. Res.*, 56, 1977, p. 301.

([7]) A. Rosenthal et P. Catsoulacos, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 2868.

([8]) N. K. Richtmyer, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, 1, p. 107, Academic Press, New York and London, 1962.

([9]) H. R. Bolliger et P. Ulrich, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 93.

([10]) M. Haga, M. Chonan et S. Tejima, *Carbohydr. Res.*, 16, 1971, p. 486.

([11]) A. Zeek, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1975, p. 2079.

([12]) B. Helferich et E. Himmen, *Chem. Ber.*, 61, 1928, p. 1825.

([13]) P. J. Garegg et T. Norberg, *Acta Chem. Scand.*, série B, 29, 1975, p. 507.

([14]) M. E. Evans, *Carbohydr. Res.*, 21, 1972, p. 473.

([15]) N. Baggett, K. W. Buck, A. B. Foster et J. M. Webber, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3401.

([16]) Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le chloroforme.

Institut de Chimie
des Substances naturelles
du C.N.R.S.,
91190 *Gif-sur-Yvette*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Viscosité de microémulsions.* Note (*) de **Pierre Lalanne, Jacques Biais, Bernard Clin, A.-Marie Bellocq** et **Bernard Lemanceau,** transmise par M. Adolphe Pacault.

On présente des résultats de mesures de viscosité faites sur un ensemble de microémulsions (eau, toluène, SDS, *n*-butanol) de compositions différentes. La comparaison des résultats avec ceux obtenus en relaxation (RMN, T_1) permet de proposer des modèles de structures pour les différents domaines de composition.

The viscosities of microemulsions of varying composition (water, toluen, SDS, n-butanol) have been measured. Comparing these results with those already obtained by [1]*H spin-lattice relaxation time measurements (NMR) leads us to propose models for the various domains of composition.*

La complexité des microémulsions et les difficultés d'interprétation des expériences faites sur ces systèmes [([1]) à ([16])] conduit à multiplier les études à l'aide de techniques diverses, et à en confronter les résultats. Nous rapportons, ici, les résultats de mesures de viscosité faites sur un système qui a fait l'objet d'autres études au laboratoire [([14]), ([15]), ([16])].

LE SYSTÈME ÉTUDIÉ. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Le système étudié est constitué d'eau, de toluène et d'un mélange actif de composition constante : 1/3 de dodécylsulfate de sodium (SDS), 2/3 de *n*-butanol.

Les mesures de viscosité, ont été faites avec un viscosimètre de type « Oswald » amélioré (mesure du temps d'écoulement dans un capillaire horizontal d'un volume déterminé en fonction de la pression exercée). L'appareil est thermorégularisé (22°C), l'ensemble des erreurs expérimentales conduit à une précision de 0,5 %.

De façon générale, les pressions utilisées lors des mesures sont inférieures ou égales à 0,1 bar. Pour certaines microémulsions (zone I et L de la figure) nous avons fait des mesures jusqu'à 5,4 bar. Même dans ce domaine de pression les microémulsions étudiées restent des fluides newtoniens (temps d'écoulement, fonction linéaire du temps).

RÉSULTATS. — Ils sont portés, sous la forme de courbes isoviscosité, sur le diagramme (pseudoternaire) de la figure. Nous indiquons aussi dans les zones I et L les maximums de viscosité atteints.

DISCUSSION. — L'interprétation de ces résultats est facilitée (ou certaines ambiguïtés levées) si l'on considère les mesures de temps de relaxation nucléaire T_1, faites sur le même système ([15]). T_1 est en effet lié à la mobilité moléculaire (réorientation, translation) que nous appelerons microviscosité.

Les variations de viscosité [comme celles de T_1 ([15])] sont continues. Il n'apparaît donc pas de variations brutales de structures dans un étroit domaine de composition.

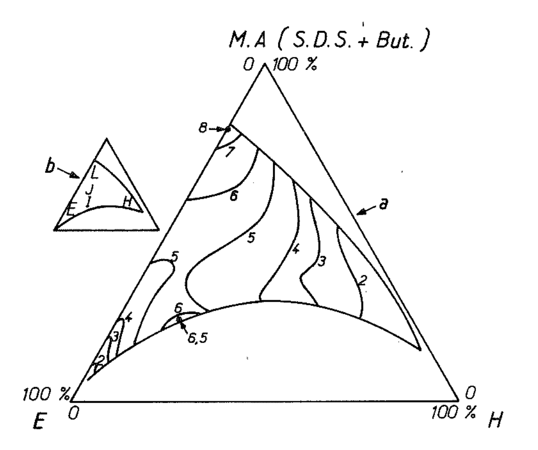
ZONE E. — Microviscosité faible pour l'eau, forte pour l'huile ([15]) compatible avec une structure micellaire sphérique huile dans l'eau (H/E) et une viscosité macroscopique η faible (faible interaction entre micelles de petite taille).

ZONE H. — Conclusions identiques à celles de la zone E mais dans le cas de micelle eau dans l'huile (E/H) : macroviscosité faible; microviscosité faible pour l'huile, forte pour l'eau ([15]).

ZONE I. — Microviscosité faible *pour l'huile et pour l'eau* ([15]). Cependant, la viscosité macroscopique est maximale dans cette zone de la ligne de démixtion E/H. On peut penser que cette zone correspond à l'inversion progressive de structure

$$H/E \leftrightarrow E/H.$$

On peut donner une image morphologique de la microémulsion dans cette zone (image stylisée et statique et par conséquence non satisfaisante) : deux réseaux de micelles huile et eau imbriqués et séparés par le mélange actif. Les interactions entre micelles sont fortes (macroviscosité forte) et les tailles des micelles suffisantes pour expliquer les mobilités importantes de l'huile et l'eau dans les microdomaines (microviscosités faibles).



(*a*) courbes isoviscosité avec indication des viscosités maximales dans les zones I et L (en centipoises); (*b*) indication des zones E, I, H, J, L.

ZONE L. — Microviscosité forte pour l'huile et l'eau. Macroviscosité η forte. Résultats compatibles avec la structure que nous avons proposée ([15]) et appelée eau dans une « pseudo huile », ce terme signifiant que l'huile est essentiellement constituée de butanol, molécules amphiphiles en interaction forte entre elles, et avec le tensioactif [ceci pouvant conduire à l'existence de structures lamellaires ([16])].

ZONE J. — Par rapport à la zone I la microviscosité de l'huile et de l'eau augmente ([15]) alors que la macroviscosité diminue. Ceci est compatible avec :

— diminution de la proportion d'eau (donc vraisemblablement de la taille des microdomaines d'eau);

— augmentation de la proportion d'huile considérée comme le mélange huile-butanol.

On revient certainement ici à une zone de microémulsion E/H (expliquant une diminution de η). Mais la proportion de butanol augmentant, l'huile devient de moins en moins « isotrope » et, de la zone J à la zone L, tend vers ce que nous avons appelé la « phase pseudo huile ».

Enfin, nous préciserons que les conclusions auxquelles nous sommes parvenus, quant aux structures possibles dans les différents domaines du diagramme :

– concernent le système étudié ici et ne sont pas, *a priori,* transposables à l'ensemble des systèmes microémulsions possibles;

– ne sauraient faire oublier qu'en toute région [([14]), ([15])] les mouvements moléculaires sont rapides.

Ce travail a été fait dans le cadre d'un contrat passé entre le Centre de Recherche Paul-Pascal et la Société Nationale Elf Aquitaine.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

(1) M. Bavière, *Rev. Inst. fr. du Pétrole,* janvier-février 1974, XXIX, n° 1.
(2) K. Shinoda et S. Friberg, *Advances in Coll. and Interf. Sc.,* 1975, p. 281-300.
(3) J. H. Schulman, R. Matalon et M. Cohen, *Disc. Farad. Soc.,* 11, 1951, p. 117.
(4) J. H. Schulman et D. P. Riley, *J. Coll. Sc.,* 3, 1948, p. 313.
(5) D. O. Shah et R. M. Hamlin Jr, *Science,* 171, 1971, p. 483.
(6) W. Stoekenius, J. H. Schulman et L. Prince, *Kolloid Z.,* 169, 1960, p. 170.
(7) G. Gillbers, H. Lehtinen et S. Friberg, *J. coll. and Interf. Sc.,* 33, n° 1, 1970, p. 40.
(8) D. O. Shah, A. Tamjeedi, J. W. Falco et R. D. Walker Jr, *A.I.C.H.E. Journal,* 18, 6, 1972, p. 116.
(9) E. Ruckenstein et J. C. Chi, *J. Chem. Soc.,* 72, 10, 1975, p. 1690.
(10) J. R. Hansen, *J. Phys. Chem.,* 78, n° 3, 1974, p. 256.
(11) J. H. Schulman, W. Stoeckenius et L. Prince, *J. Phys. Chem.,* 63, 1959, p. 1577.
(12) J. W. Falco, D. R. Walker Jr et D. O. Shah, *A.I.C.H.E. Journal,* 20, n° 3, 1974, p. 510.
(13) S. Matsumoto et P. Sherman, *J. Coll. Interf. Sc.,* 30, n° 4, 1969, p. 525.
(14) J. Biais, B. Clin, P. Lalanne et B. Lemanceau, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(15) P. Lalanne, J. Biais, B. Clin, A. M. Belloco et B. Lemanceau, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(16) J. Biais, M. Mercier, P. Lalanne, B. Clin, A. M. Bellocq et B. Lemanceau, *Comptes rendus,* 285, série C, 1977, p. 213.

Centre de Recherche Paul-Pascal, Domaine universitaire, 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. – *Étude de l'équilibre de solutions aqueuses d'oméga diols avec des gels de dextranne réticulés : mise en évidence de concentrations critiques successives.* Note (*) de **René R. Durand** et **Robert Coudert,** présentée par M. René Lucas.

Dans l'étude de l'équilibre de solutions aqueuses des oméga diols de C_3 à C_8 avec des gels « Sephadex » G 10, G 25 et G 50, on met en évidence (sauf pour C_8) trois concentrations critiques successives. On mesure K_{av} pour chaque diol entre les concentrations critiques et au-delà.

We have studied the equilibrium between aqueous solutions of omega diols from C_3 *to* C_8 *and « Sephadex » gels* G 10, G 25 *and* G 50. *Three successive critical concentrations (except for* C_8*) have been displayed.* K_{av} *is measured for each diol between the critical concentrations and beyond.*

L'étude de l'équilibre des solutions aqueuses d'alcanoates de sodium ([1]) ou de chlorures d'alkyl-ammonium ([2]) en présence de gels « Sephadex » ([3]) permet la mesure des première et seconde concentrations micellaires critiques de chaque composé. Avant d'aborder l'étude des solutions aqueuses de détergents non ioniques, nous avons jugé utile d'analyser par la même méthode le comportement de solutions aqueuses d'une série d'oméga diols. Y. Kato ([4]), en utilisant diverses méthodes physiques, avait signalé pour une dizaine de diols à chaîne normale (de condensation en carbone : 3, 4, 5, 6, 8, 10 et 12), l'existence d'une concentration critique pour ce qu'il avait dénommé « micelle like structure » sans faire d'hypothèse sur la nature de l'association moléculaire.

Nous retrouvons pour tous les oméga diols expérimentés dans le présent travail des valeurs en bon accord avec la concentration critique déterminée pour chacun d'eux par Kato et mettons en évidence dans le domaine des concentrations plus élevées, non exploré précédemment, deux autres concentrations critiques successives.

Nous avons ainsi étudié à $24 \pm 0{,}02$°C, jusqu'aux concentrations proches de la saturation, les solutions aqueuses des six oméga diols de condensation en carbone 3 à 8.

La dissolution du diol, fraîchement redistillé sous pression réduite, et le gonflement du gel G 10, G 25 ou G 50 se font simultanément dans une fiole jaugée étalonnée. Après agitation, il s'établit un équilibre entre la solution surnageante et la solution dans la phase gel. Comme précédemment [([1]), ([2])] et en utilisant le même mode de calcul, nous désignerons par m_s et m_g les concentrations du diol respectivement dans le surnageant et dans le gel. Ici, m_s a été déterminée par mesure de l'indice de réfraction ($\pm 0{,}000\,01$) de la solution à l'aide du

TABLEAU

Valeurs des concentrations critiques exprimées en molarité.
([a]), résultats de Y. Kato; ([b]), pas d'expérimentation.

	G 10			G 25			G 50			([a])
ω diols	CC_1	CC_2	CC_3	CC_1	CC_2	CC_3	CC_1	CC_2	CC_3	CC_1
C_3	0,87	2,06	3,05	0,90	1,89	3,03	0,92	1,98	3,21	1,12
C_4	0,52	0,98	1,88	0,51	1,01	1,89	–	–	1,83	0,58
C_5	0,32	0,73	1,44	0,32	0,68	1,29	([b])	([b])	([b])	0,28
C_6	0,18	0,57	1,08	0,19	0,55	1,08	–	–	1,08	0,15
C_7	0,12	0,45	0,95	([b])	([b])	([b])	([b])	([b])	([b])	([b])
C_8	0,045	–	–	0,043	–	–	–	–	–	([b])

réfractomètre à immersion « Carl Zeiss » équipé d'un prisme thermostatique de mesure et d'une cuve à flux continu thermorégularisée. Toutes les courbes $m_g = f(m_s)$ ont la même allure que celle obtenue avec l'heptane diol-1.7 et G 10 (*fig.* 1). Elles présentent en général

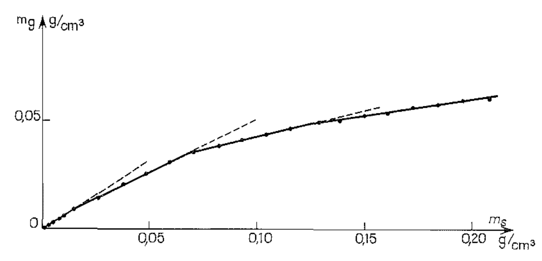


Fig. 1. — Heptane diol-1.7 et gel « Sephadex » G 10.

trois cassures qui correspondent aux trois concentrations critiques successives que nous désignerons par CC_1, CC_2 et CC_3. Toutefois le gel le moins réticulé G 50 ne met en évidence que la CC_3 à partir du butane diol-1.4 et donne une droite avec l'octane diol-1.8. Pour ce dernier composé, peu soluble dans l'eau, les gels G 10 et G 25 ne permettent que de déterminer la CC_1.

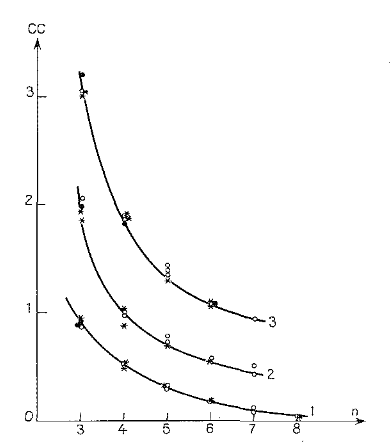


Fig. 2. — Variation des trois concentrations critiques successives CC_1 : 1, CC_2 : 2, CC_3 : 3 en fonction du nombre d'atomes de carbone : *n* de l'ω-diol suivant les gels expérimentés : o G 10 ★ G 25 ● G 50.

La pente des différentes parties des courbes $m_g = f(m_s)$ correspond au coefficient de partage K, analogue au K_{av} ([5]) défini par Laurent et Killander ([6]) pour la chromatographie sur colonne et utilisé en équilibre statique par Borgstrom ([7]) puisque l'on considère le volume total du gel gonflé. Après chaque cassure nous remarquons une diminution de K, qui traduit une augmentation de l'association moléculaire des diols lors du passage par chaque concentration critique, alors qu'entre deux concentrations critiques, le nombre de molécules engagées dans l'association paraît ne pas varier. Le fait d'obtenir au-delà de la CC_3 un coefficient K différent de zéro montre que le soluté n'est pas totalement exclu, c'est-à-dire que la valeur moyenne de la masse associée n'atteint pas 700 ([1]), valeur qui correspond au domaine de fractionnement du gel G 10.

Si on admet avec Andrews (8) et Laurent et Killander (6) que K varie inversement à la masse moléculaire du soluté suivant une loi exponentielle, on peut estimer que pour l'hexane diol-1 . 6 le nombre de molécules associées est de l'ordre de 2 pour la CC_1, de 4 pour la CC_2 et de 6 pour la CC_3.

Par ailleurs, le tracé des courbes représentant les concentrations critiques successives : CC en fonction du nombre n de groupes CH_2 (*fig.* 2) montre que la variation est exponentielle et obéit à une loi du type : $\log CC = A - Bn$, c'est-à-dire identique à l'équation de Klevens (9) relative aux premières concentrations micellaires critiques des alcanoates, dans laquelle le terme B contient un facteur ω représentant l'énergie de cohésion rapportée à un groupe méthylène lors du passage du soluté de la phase aqueuse à la micelle. Ici, la présence de deux groupes OH dans chaque molécule ne permet pas de faire les mêmes hypothèses de départ sur les énergies de cohésion mises en jeu, mais on peut noter que les énergies calculées pour les CC_2 et CC_3 sont égales et de valeur moitié à celle calculée pour la CC_1.

La technique du tamisage sur gels « Sephadex » permet la mesure des concentrations critiques des oméga diols en solution aqueuse, de leur coefficient de partage et l'estimation des nombres d'association.

(*) Séance du 28 novembre 1977.

(1) R. R. DURAND et Y. WORMSER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1658.
(2) R. R. DURAND et R. COUDERT, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 1.
(3) « Pharmacia Fine Chemicals », Uppsala, Suède.
(4) Y. KATO, *Chem. Pharm. Bull.*, 10, 1962, p. 771-788.
(5) R. R. DURAND et Y. WORMSER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1485.
(6) T. C. LAURENT et J. KILLANDER, *J. Chromatog.*, 14, 1964, p. 317.
(7) B. BORGSTROM, *Biochim. Biophys. Acta*, 106, 1965, p. 174.
(8) P. ANDREWS, *Biochem. J.*, 91, 1964, p. 222-233.
(9) H. B. KLEVENS, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 30, 1953, p. 74.

R. R. D. : *Université Paris-XIII, U. E. R. de Médecine, Laboratoire de Chimie colloïdale, 74, rue Marcel-Cachin, 93000 Bobigny;*
R. C. : *Université de Tours, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie, générale et minérale, parc Grandmont, 37200 Tours.*

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Oscillations entretenues et excitabilité dans la réaction de la phosphofructokinase.* Note (*) de **Albert Goldbeter** et **Thomas Erneux** ([14]), transmise par M. Adolphe Pacault.

L'analyse d'un modèle allostérique pour la réaction de la phosphofructokinase montre la possibilité d'amplifier de manière pulsative un signal d'ADP au-delà d'un seuil. Ce phénomène d'excitabilité se produit pour des vitesses d'injection de substrat proches de celles qui donnent lieu aux oscillations glycolytiques.

The analysis of an allosteric model for the phosphofructokinase reaction shows the possibility of a pulsatory amplification of ADP *signals beyond a threshold. This phenomenon of excitability occurs for substrate injection rates close to those that produce glycolytic oscillations.*

Les oscillations glycolytiques sont le prototype des structures dissipatives temporelles dans le métabolisme cellulaire [([1]), ([2])]. Ces périodicités, observées dans des cellules intactes et dans des extraits de levure de même que dans des extraits de muscle, sont dues à l'activation de la phosphofructokinase par un produit de réaction, l'ADP ([3]). L'analyse d'un modèle allostérique pour cette réaction rend compte, de manière qualitative et quantitative, d'un grand nombre d'observations expérimentales sur les oscillations glycolytiques [([4]), ([5])]. Dans cette Note, nous montrons, par l'analyse du modèle, la possibilité d'un comportement excitable dans la réaction de la phosphofructokinase.

Un système est excitable s'il est capable d'amplifier de manière pulsative de petites perturbations au départ d'un état stationnaire stable. L'excitabilité chimique a été analysée dans des modèles pour des systèmes tels que la membrane nerveuse ([6]), une réaction enzymatique dépendant du pH ([7]), et la réaction de Belousov-Zhabotinsky ([8]). Des expériences sur ce dernier type de réaction illustrent la propriété qu'ont les systèmes excitables de pouvoir donner lieu à des oscillations entretenues, pour des valeurs des paramètres proches de celles correspondant à l'excitabilité [([9]), ([10])].

Dans le modèle allostérique pour la réaction de la phosphofructokinase, l'enzyme obéit à un mécanisme de transition concertée entre deux états conformationnels, T et R ([11]). Le produit se lie exclusivement à la forme R qui possède la plus grande activité catalytique et/ou la plus grande affinité pour le substrat. Lorsque le système est continuellement mélangé, comme c'est le cas dans les expériences sur extraits cellulaires, l'évolution temporelle des concentrations est donnée, pour une enzyme dimère, par les deux équations différentielles [([4]), ([5])] :

$$d\alpha/dt = \sigma_1 - \sigma_M \Phi, \qquad d\gamma/dt = k(\lambda\Phi - \gamma), \tag{1}$$

avec

$$\lambda = \frac{q\sigma_M}{k} \quad \text{et} \quad \Phi = \frac{\alpha e(1+\alpha e)(1+\gamma)^2 + \mathrm{L}\,\theta\alpha ce'(1+\alpha ce')}{\mathrm{L}(1+\alpha ce')^2 + (1+\alpha e)^2(1+\gamma)^2}. \tag{2}$$

Les variables α et γ représentent les concentrations de substrat (ATP) et de produit (ADP), divisées par les constantes de dissociation K_S et K_P de ces métabolites pour l'état R; $q = K_S/K_P$; σ_1 et σ_M représentent la vitesse d'injection du substrat et la vitesse maximale de la réaction, divisées par K_S; k est une constante cinétique liée à la sortie du produit; $e = (1+\varepsilon)^{-1}$

et $e' = (1+\varepsilon')^{-1}$, où ε et ε' sont des constantes catalytiques normalisées; c est le coefficient de liaison non exclusive du substrat; L est la constante allostérique de l'enzyme; θ est le rapport des constantes catalytiques des états T et R.

Pour mettre en évidence le phénomène d'excitabilité, il est utile de recourir à l'analyse du système d'équations (1) dans l'espace des phases (α, γ). L'état stationnaire du système est situé à l'intersection des courbes $\sigma_1 = \sigma_M \Phi$ et $\gamma = \lambda\Phi$. Dans des conditions bien définies cette dernière courbe est une sigmoïde en forme de S, la concentration α passant successivement

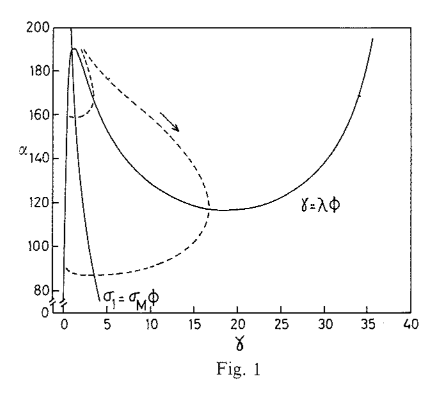


Fig. 1

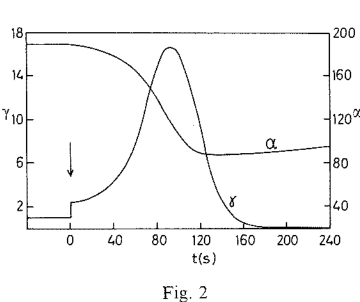


Fig. 2

Fig. 1. — Excitabilité dans l'espace des phases (α, γ) de la réaction de la phosphofructokinase. L'état stationnaire se trouve à l'intersection des courbes $\gamma = \lambda\Phi$ et $\sigma_1 = \sigma_M \Phi$. Les courbes en trait interrompu représentent deux trajectoires du système en réponse à une pulsation d'ADP. Les conditions initiales sont, pour la courbe de faible amplitude, $\gamma = 2$, et pour la courbe de grande amplitude, $\gamma = 2,4$; la concentration initiale de substrat est égale à sa valeur à l'état stationnaire, $\alpha = 189,818$. Le seuil de stimulation par l'ADP se trouve en $\gamma = 2$ (voir *fig.* 3). Les valeurs des paramètres sont (1) : $\sigma_1 = k = 0,1\ s^{-1}$; $\sigma_M = 4\ s^{-1}$; $\varepsilon = \varepsilon' = 0,1$; $L = 5.10^6$; $c = 10^{-5}$; $q = \theta = 1$.

Fig. 2. — Synthèse pulsative d'ADP (γ) en réponse à une addition d'ADP au temps zéro (flèche). La variation du substrat (α) est également représentée. Avant stimulation, le système se trouve à l'état stationnaire. Les courbes correspondent à la trajectoire de grande amplitude de la figure 1.

par un maximum et par un minimum à mesure que γ augmente. La nature sigmoïde de la courbe $\gamma = \lambda\Phi$ joue un rôle essentiel dans l'origine des oscillations entretenues et de l'excitabilité. Quand l'état stationnaire se trouve sur la branche médiane de la sigmoïde, entre le maximum et le minimum de α, il est généralement instable et le système oscille sur un cycle limite [(4), (5), (12)]. En effet, la condition d'instabilité obtenue par l'analyse en modes normaux s'écrit :

$$k > k_c = \sigma_M \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\right)_0 \left[\lambda\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\gamma}\right)_0 - 1\right]^{-1}, \tag{3}$$

où l'indice 0 se rapporte à l'état stationnaire. Le terme $(\partial\Phi/\partial\alpha)_0$ est toujours positif; d'autre part, le terme $[\lambda(\partial\Phi/\partial\gamma)_0 - 1]$ est positif lorsque l'état stationnaire se trouve sur la branche médiane de la sigmoïde et nul aux extremums de cette courbe, en vertu de la relation

$$\left(\frac{d\alpha}{d\gamma}\right)_{\gamma=\lambda\Phi} = -\frac{\lambda(\partial\Phi/\partial\gamma) - 1}{\lambda(\partial\Phi/\partial\alpha)}. \tag{4}$$

L'état stationnaire est donc stable quand il est situé sur les branches de gauche ou de droite de la sigmoïde. Toute oscillation est alors amortie, mais le système devient excitable : il est capable d'amplifier certaines perturbations dont l'amplitude dépasse un seuil. Dans la situation illustrée par la figure 1, l'état stationnaire est situé juste à gauche du domaine oscillant. Considérons la réponse du système, initialement à l'état stationnaire, à une addition d'ADP. Lorsque l'amplitude de cette addition reste en deçà d'une valeur seuil, le système n'amplifie pas le signal et retourne à l'état stationnaire en suivant une trajectoire de

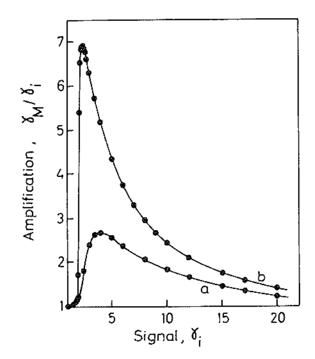


Fig. 3. — Amplification du signal d'ADP en fonction de la stimulation, pour deux valeurs de la constante allostérique : $L=10^6$ (*a*) et $L=5.10^6$ (*b*). Le facteur d'amplification est défini comme le rapport du maximum du pic d'ADP synthétisé, γ_M, divisé par la concentration initiale d'ADP, γ_i ($\gamma=1$ à l'état stationnaire). Les courbes sont obtenues par intégration des équations (1) pour les valeurs des paramètres de la figure 1.

faible amplitude dans l'espace (α, γ). Quand le signal dépasse le seuil, le système effectue une trajectoire de grande amplitude dans l'espace des phases avant de rejoindre l'état stationnaire; cette trajectoire correspond à une amplification pulsative du signal (*fig.* 2).

Le facteur d'amplification du signal dépend des paramètres du système, et plus particulièrement de la constante allostérique L. L'amplification et la nature quasi discontinue de la courbe dose-réponse s'accroissent, tandis que la valeur du seuil diminue, à mesure que L augmente (*fig.* 3). La coopérativité enzymatique, reflétée par des valeurs élevées de la constante allostérique, favorise donc l'excitabilité de la phosphofructokinase tout comme elle favorise l'apparition des oscillations glycolytiques ([5]).

L'utilisation de la technique d'injection constante de substrat glycolytique a permis de montrer qu'il existe un domaine de vitesses d'injection, comprises entre 20 et 160 mM/h, pour lesquelles des oscillations entretenues se produisent dans des extraits de levure ([3]). Afin d'observer expérimentalement le comportement excitable dans ces extraits cellulaires, il conviendrait, selon l'analyse du modèle, de se placer juste en deçà d'une vitesse d'injection de 20 mM/h. L'addition pulsative de quantités croissantes d'ADP devrait alors permettre d'observer l'amplification du signal au-delà d'un seuil. La valeur du seuil prédite par la figure 3 pour le signal d'ADP est de l'ordre de 0,1 mM quand la constante de dissociation de l'ADP pour la phosphofructokinase est prise égale à 5.10^{-5} M ([5]). L'analyse suggère que le comportement excitable est favorisé par la présence d'inhibiteurs de la phosphofructokinase, qui ont pour effet d'augmenter la constante allostérique apparente de l'enzyme. L'ADP pourrait être remplacé dans les expériences par d'autres activateurs, produits directs ou indirects de la phosphofructokinase, tels le fructose-1.6-diphosphate dans le muscle ou l'AMP ([1]).

La phosphofructokinase partage l'ensemble des propriétés communes aux autres systèmes excitables et oscillants [6]. Parmi ces propriétés non encore mentionnées, il faut noter l'existence d'une période réfractaire après excitation, l'augmentation du seuil de stimulation avec l'écart au domaine oscillant, et la possibilité d'une synthèse pulsative d'ADP suite à une décroissance initiale de ce métabolite lorsque l'état stationnaire se trouve sur la branche de droite de la sigmoïde (la courbe $\sigma_1 = \sigma_M \Phi$ se déplace vers la droite dans la figure 1 quand σ_1 augmente). Expérimentalement, ce dernier phénomène pourrait se produire pour des vitesses d'injection de substrat supérieures à 160 mM/h dans des extraits de levure.

Les résultats obtenus pour la phosphofructokinase se retrouvent dans un modèle [13] pour la réaction de l'adénylate cyclase, responsable de l'oscillation et du relais des signaux d'AMP cyclique lors de l'agrégation des amibes *Dictyostelium discoideum*.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

[1] A. GOLDBETER et S. R. CAPLAN, *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.*, 5, 1976, p. 449.
[2] G. NICOLIS et I. PRIGOGINE, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, Wiley-Interscience, 1977.
[3] B. HESS, A. BOITEUX et J. KRÜGER, *Adv. Enzyme Regul.*, 7, 1969, p. 149.
[4] A. GOLDBETER et R. LEFEVER, *Biophys. J.*, 12, 1972, p. 1302.
[5] A. GOLDBETER et G. NICOLIS, *Progr. Theor. Biol.*, 4, 1976, p. 65.
[6] R. FITZHUGH, *Biophys. J.*, 1, 1961, p. 445.
[7] H. S. HAHN, A. NITZAN, P. ORTOLEVA et J. ROSS, *Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A.*, 71, 1974, p. 4067.
[8] J. J. TYSON, *J. Chem. Phys.*, 66, 1977, p. 905.
[9] A. T. WINFREE, *Science*, 175, 1972, p. 634.
[10] P. DE KEPPER, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 25.
[11] J. MONOD, J. WYMAN et J. P. CHANGEUX, *J. Mol. Biol.*, 12, 1965, p. 88.
[12] D. ERLE, K. MAYER et T. PLESSER, *11th F.E.B.S. Meeting*, 1977, abstract B2-2-450.
[13] A. GOLDBETER et L. A. SEGEL, *Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A.*, 74, 1977, p. 1543.
[14] A. GOLDBETER et T. ERNEUX sont, respectivement, Chargé de Recherches et Aspirant du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles,
C.P. 231, 1050 *Bruxelles, Belgique.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement cathodique des cobaltites de lanthane en milieu alcalin*. Note (*) de **Georges Gabriel Perrault** et **Jean Reby**, présentée par M. Gaston Charlot.

On étudie la réduction cathodique de l'oxygène sur les oxydes $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\varepsilon}$ avec x variant de 0 à 1. On met en évidence, en milieu alcalin, une réduction non réversible de l'oxyde entraînant une variation de la résistance interne de l'électrode. L'étude des variations en fonction du paramètre de substitution x met en évidence un maximum de l'activité catalytique des oxydes pour des valeurs de x voisines de 0,2.

The study of the cathodic reduction of oxygen at $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\varepsilon}$ *electrodes, x varying from* 0 *to* 1 *shows that, in alkaline solutions, the oxide is reduced irreversibly and this reduction induces changes in the electric resistance of the oxide. The variation with x of the electrode behaviour shows a maximum for the catalytic activity of the oxide close to* $x=0.2$.

De nombreux composés ont été étudiés en vue de découvrir de bons catalyseurs pour la réduction électrochimique de l'oxygène en solutions aqueuses. Récemment, des oxydes mixtes ont été signalés comme possédant une activité catalytique importante. C'est le cas pour des oxydes mixtes de terres rares : lanthane ou néodyme et de cobalt ou de nickel [(1) à (4)]. Ces composés possèdent une structure cristallographique de type perovskite et présentent une conductibilité électrique assez importante à la température ordinaire.

Nous nous sommes attachés à l'étude des cobaltites de lanthane correspondant à la formule $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\varepsilon}$ avec un paramètre de substitution x variant entre 0 et 1. Les échantillons qui nous ont permis d'effectuer cette étude, ont été préparés au Laboratoire des Terres rares du C.N.R.S. Ils se présentent sous forme de poudres et nous avons préparé des électrodes à triple contact, dont la pastille active est réalisée par agglomération avec du téflon, sous une pression de 400 kg/cm^2, sur une grille de nickel servant à la fois de support et de contact électrique. Le comportement cathodique de ces électrodes a été étudié au contact de solutions de potasse 1 N et en présence d'une atmosphère soit d'argon comprenant 10.10^{-6} d'oxygène, soit d'oxygène pur (5).

L'étude des courbes $i-V$ pour une valeur donnée du paramètre de substitution x montre que le courant i décroît lorsque la même électrode est utilisée pour obtenir plusieurs courbes consécutives (*fig.* 1 *a*). L'obtention de chaque courbe dure environ 4 h avec un intervalle de 20 mn entre chaque point. La mesure de la résistance série R_S correspondant à la partie non électrochimique de l'impédance de l'électrode et représentant l'ensemble de la résistance de l'électrolyte et de la résistance propre de l'électrode, montre que simultanément, celle-ci croît. Nous avons effectué tout d'abord la correction de chute ohmique, $\eta_c = \eta - R_S\, i$ puis une normation de cette chute ohmique par rapport à un état de référence choisi arbitrairement, ayant une résistance série R_{S_0} :

$$i_c = (R_S/R_{S_0})\, i.$$

On constate la reproductibilité des résultats corrigés ainsi obtenus (*fig.* 1 *b*). Les valeurs des courants de réduction observées sont donc liées à la résistance propre de l'oxyde car la résistance de l'électrolyte est négligeable devant la valeur totale de la résistance série. Cette augmentation de résistance propre croît avec la quantité de charge électrique ayant traversé l'électrode, et pourrait traduire un état de réduction progressif de cette électrode. Cependant, des essais de réoxydation anodique en présence d'oxygène pur n'ont pas permis de régénérer l'électrode et de retrouver les caractéristiques initiales de l'électrode.

L'étude sous argon permet de mettre en évidence cette réduction, car le courant stationnaire est important dans ce cas, et l'étude sous oxygène laisse apparaître par différence un courant cathodique ne correspondant pas à la réduction de l'oxyde, et qui pourrait être attribué à la réduction de l'oxygène. Cependant, il est probable également qu'une partie au moins de cette différence soit à relier à des variations de résistivité de l'oxyde avec la pression partielle de l'oxygène, propriété bien connue chez les oxydes de cobalt par exemple.

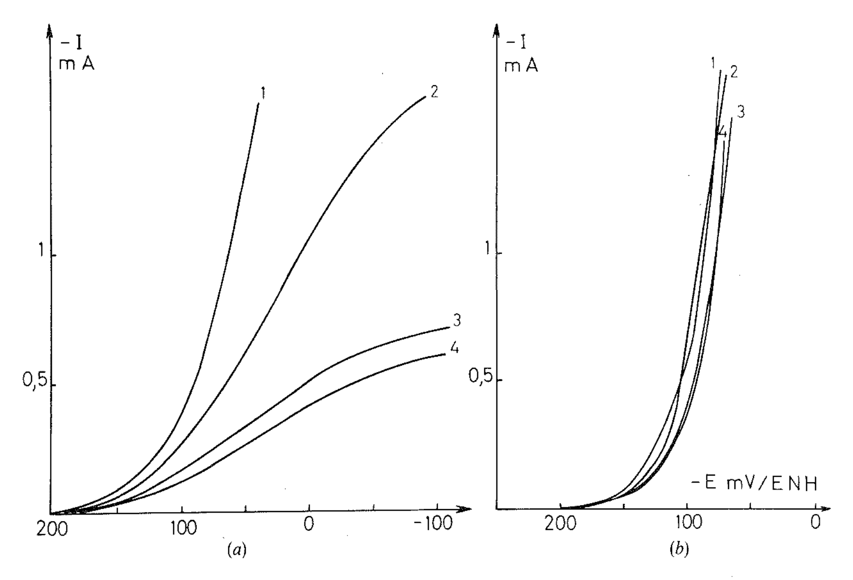


Fig. 1. — Courbes $i-\eta$ pour l'oxyde $x=0,3$; (*a*) courbes obtenues au cours des polarisations successives. Les chiffres indiquent l'ordre d'obtention des courbes; (*b*) courbes corrigées i_C obtenues au cours des mêmes expériences.

Si nous considérons la première courbe obtenue avec chaque électrode, nous observons une assez bonne reproductibilité (quelques pour-cent) permettant une étude comparative en fonction du paramètre x (*fig.* 2).

Nous constatons une variation importante, en fonction de x, de l'ordre d'un facteur 20, dans l'intensité des courants relevés pour une même valeur de la surtension. Nous constatons que les valeurs observées pour $x=0$ et $x=1$ sont très faibles alors qu'elles passent par un maximum pour des valeurs de x voisines de 0,2, du moins en ce qui concerne les surtensions les plus élevées. En effet, aux surtensions les plus faibles, de l'ordre de 125 mV au maximum, nous observons deux maximums sur la courbe $i-x$ pour des valeurs de x voisines de 0,1 et 0,4. Lorsque la surtension augmente le phénomène observé pour $x=0,1$, semble prendre une importance plus grande par rapport à celui observé pour des x plus élevés. La valeur correspondante de x tendant à décroître lorsque la surtension augmente. Pour des valeurs de celle-ci supérieures à 150 mV, les deux maximums fusionnent en un seul correspondant à une valeur voisine de $x=0,2$.

Ces résultats sont actuellement difficiles à interpréter. Il est possible de penser qu'ils soient liés à la structure électronique des oxydes modifiés par la présence d'un substituant divalent au lanthane trivalent. Cependant, il faut également remarquer que l'étude aux rayons X

effectuée par G. Peslerbe (Service de Métallurgie du Laboratoire d'Électrochimie interfaciale du C.N.R.S.), montre d'une part l'apparition dès $x=0,4$ d'une phase ayant la même structure cristallographique que le composé obtenu pour $x=1$, et de ce fait, on ne connaît pas le paramètre de substitution vrai des cobaltites de lanthane substituées lorsque x moyen est supérieur à 0,3, et d'autre part que l'on observe, lorsque x croît de 0,1 à 0,3, des variations dans les distances interréticulaires, correspondant à une dilatation et à une distorsion du réseau primitif observé pour $x=0$. Il est tout à fait vraisemblable que ces variations du réseau cristallin soient reliés aux variations de l'activité catalytique de l'oxyde. On constate de plus que la stabilité cathodique des oxydes décroît lorsque la distorsion du réseau primitif augmente.

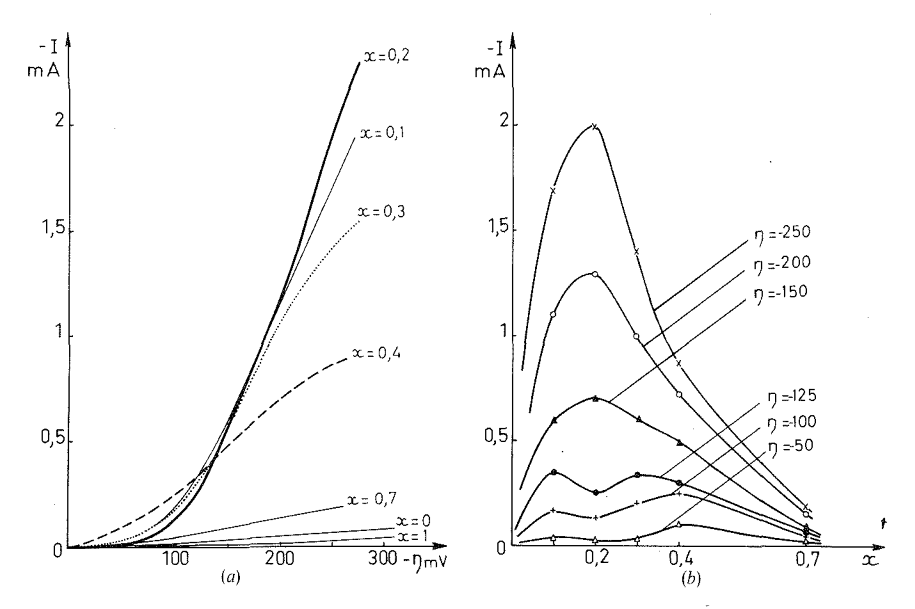


Fig. 2. — Variation des courants de réduction stationnaires en fonction de la surtension et du paramètre de substitution; (a) courbe $i-\eta$ pour des valeurs différentes de x; (b) courbes $i-x$ pour différentes valeurs de la surtension η.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

(1) D. B. MEADOWCROFT, *Nature*, 216, 1970, p. 847.

(2) T. KUDO, H. OBAYASHI, H. YOSHIDA, *E.C.S. Meeting*, 75.2, Dallas, octobre 1975 (*J. Electrochem. Soc.*, 124, 1977, p. 321).

(3) A. C. TSEUNG, H. L. BEVAN, *E.C.S. Meeting*, 70.2, Atlantic City (N. J.), octobre 1970.

(4) Y. MATSUMOTO, H. YONEYAMA, H. TAMURA, *Chemistry Letters*, 1975, p. 661-662.

(5) J. REBY, *D.E.A. Électrochimie*, Université de Paris-VI, juillet 1976.

Laboratoire d'Électrochimie d'Interfaciale du C.N.R.S.,
1, place Aristide-Briand, 92190 *Meudon-Bellevue.*

CHIMIE ANALYTIQUE. – *Séparation des acides biliaires dans les milieux biologiques par chromatographie liquide haute performance.* Note (*) de **Danièle Baylocq, Arlette Guffroy, Fernand Pellerin** et **Jean-Pierre Ferrier,** présentée par M. René Truhaut.

Les sels biliaires libres ou conjugués sont séparés par chromatographie de partage à polarité de phases inversée, et sont détectés par réfractométrie avec une limite de sensibilité de 0,05 µg/µl. Cette méthode simple et reproductible permet la détermination qualitative et quantitative, en un temps très court, des sels biliaires extraits des liquides biologiques en vue du diagnostic des maladies hépatobiliaires.

Conjugated or free bile acids are separated by a reversed-phase chromatographic system and detected by refractometry with a limit of sensibility of 0,05 µg/µl. *This method is easy and reproductible, and permits qualitative and quantitative determination of bile acids extracted from biological samples in the diagnosis of hepatobilary diseases.*

La variation du taux des acides biliaires dans le sérum, la bile, leur apparition dans les urines, comptent parmi les moyens de diagnostic des hépatopathies, avec en particulier le calcul des rapports dérivés glycoconjugués/dérivés tauroconjugués et dérivés trihydroxylés/dérivés dihydroxylés.

La méthode proposée présente le double avantage de ne pas exiger de transformation chimique préalable des molécules à séparer et d'identifier directement les différents acides. Elle est également applicable à la détection et au dosage de ces composés en biologie clinique au cours de l'évolution des maladies hépatobiliaires ou au cours de la thérapeutique de ces affections.

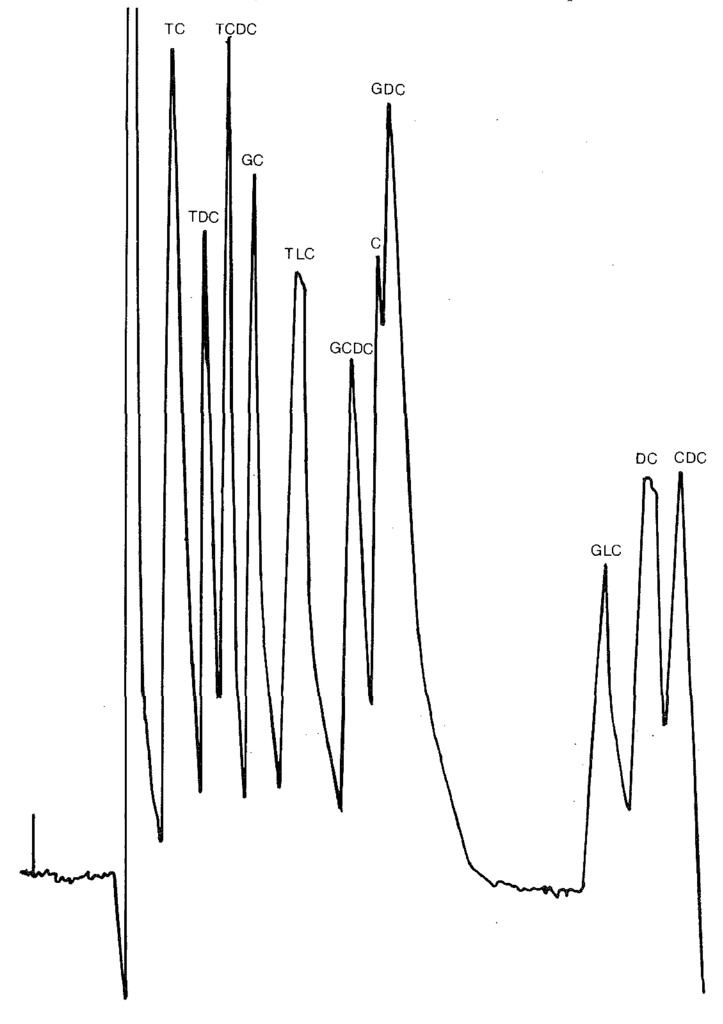
MÉTHODE UTILISÉE. – Les séparations chromatographiques sont effectuées directement sur des solutions aqueuses de sels biliaires.

Les échantillons de bile préalablement dilués au dixième dans une solution 0,1 N d'hydroxyde de sodium sont purifiés par filtration sur une colonne d'« Amberlite XAD 2 » conditionnée par passage successif de méthanol, solution 0,1 N d'hydroxyde de sodium, méthanol, acétone, puis eau. Après lavage de la colonne de la résine par l'eau distillée jusqu'à neutralité, les acides biliaires sont élués par le méthanol avec un débit de 0,3 ml/mn. Après évaporation à sec de l'éluat le résidu est repris par l'hydroxyde de sodium 0,1 N et soumis à un deuxième passage sur colonne d'« Amberlite XAD 2 ». La phase méthanolique est évaporée à sec et le résidu dissous dans 1 à 2 ml de phase mobile.

La séparation des acides biliaires est effectuée par chromatographie liquide de partage à polarité de phases inversée. La phase stationnaire est une phase greffée en C_{18} sur support entièrement poreux « Zorbax O.D.S. ». La phase mobile : méthanol/phosphate monopotassique 3.10^{-2} M/acide acétique : 80/20/1 permet la séparation des sels biliaires à partir de 20 µl de solution extractive injectée au moyen d'une vanne; la chromatographie est effectuée sous pression de 175 bars avec un débit de 0,5 ml/mn avec détection des acides biliaires par réfractométrie.

RÉSULTATS OBTENUS. – Les conditions opératoires ont été définies au cours d'essais réalisés sur des solutions témoins d'acides biliaires (tableau et *fig.*). La faible absorption des acides biliaires au voisinage de 200 nm rend leur détection difficile, bien que sensible, au moyen des détecteurs classiques par spectrophotométrie dans l'ultraviolet [1]. L'emploi

de la réfractométrie ([2]) au cours de la mise au point de la méthode permet de déceler les acides biliaires à des concentrations de l'ordre de 50 μg/ml de soluté injecté. D'après nos essais, le couplage de la chromatographie liquide avec la colorimétrie ou la mesure d'intensité de fluorescence en milieu sulfurique rend la détection 100 fois plus sensible.



Séparation des sels biliaires. TC, taurocholate; TDC, taurodésoxycholate; TCDC, taurochénodésoxycholate; TLC, taurolithocholate; GC, glycocholate; GDC, glycodésoxycholate; GCDC, glycochénodésoxycholate; GLC, glycolithocholate; C, cholate; DC, désoxycholate; CDC, chénodésoxycholate.

Dans les conditions opératoires décrites, la séparation est assurée avec une très bonne sensibilité par passage sur une seule colonne de chromatographie liquide-liquide. La précision des résultats est ainsi améliorée; de plus, la méthode sépare les acides biliaires ou sous forme de dérivés glyco- ou tauroconjugués sans hydrolyse préalable de ces derniers.

Temps de rétention moyen des sels biliaires :

– Taurocholate (TC)	3,2
– Taurodésoxycholate (TDC)	4,1
– Taurochénodésoxycholate (TCDC)	4,5
– Glycocholate (GC)	5,1
– Taurolithocholate (TLC)	5,9
– Glycochénodésoxycholate (GCDC)	7,3
– Cholate (C)	8,0
– Glycodésoxycholate (GDC)	8,2
– Glycolithocholate (GLC)	12,9
– Désoxycholate (DC)	14
– Chénodésoxycholate (CDC)	14,7

L'intérêt du procédé réside dans le fait qu'il assure en moins de 20 mn la séparation et le dosage des acides biliaires. La chromatographie liquide haute performance se révèle d'une efficacité et d'une précision supérieures à celles de la chromatographie gaz-liquide [(3), (4), (5)]; cette dernière technique exige en effet une hydrolyse préalable des dérivés conjugués suivie le plus souvent d'une estérification de l'acide biliaire. Ce procédé est applicable à des échantillons de bile prélevée sur des malades atteints d'affection hépato-biliaire et permet de suivre l'évolution de la concentration de ces composés. Il est également transposable à leur identification et à leur dosage dans le sang et les liquides biologiques.

(*) Séance du 28 novembre 1977.

(1) A. N. Parris, *J. Chromatogr.*, 133, 1977, p. 273-279.

(2) R. Shaw et W. H. Elliot, *Anal. biochem.*, 74, 1976, p. 273-281.

(3) G. P. Vanberge-Henejouwen, A. T. Ruben et K. H. Brandt, *Clin. chim. acta*, 54, 1974, p. 249-261.

(4) G. P. Vanberge-Henejouwen, A. T. Ruben, K. H. Brandt, H. Gyssen et G. Parmentier, *Gut*, 17, 1976, p. 861-869.

(5) H. Klaassen, *Clin. chim. acta*, 35, 1971, p. 225-230.

J.-P. F. :
Hopital Verdier,
93220 *Bondy;*

D. B., A. G. et F. P. :
Centre d'Études pharmaceutiques
de l'Université de Paris-Sud,
Laboratoire de Chimie analytique,
rue Jean-Baptiste Clément,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Oxydation électrochimique du dipyridamole dans divers milieux*. Note (*) de **Chantal Triballet, Patrick Boucly** et **Michel Guernet,** présentée par M. Alain Horeau.

Le comportement électrochimique du dipyridamole a été étudié en milieux aqueux et non aqueux. L'oxydation à une électrode de platine peut être mono ou biélectronique selon la nature du solvant. Une réaction chimique couplée à l'oxydation électrochimique aboutissant à un nouveau composé stable a été mise en évidence dans le diméthylsulfoxyde et le chlorure de méthylène.

Electrochemical behaviour of dipyridamole has been studied in aqueous and non aqueous media. One or two electron oxidations with platinum electrode are observed in relation with the type of solvent. Chemical reaction in connection with electrochemical oxidation gives a new compound in dimethylsulfoxide and dichloromethane media.

Dans le but d'étudier les possibilités de transformations électrochimiques de molécules pluriazotées pharmacologiquement actives, nous avons entrepris l'étude du comportement électrochimique du dipyridamole [bis-(diéthanolamino)-2.6 dipipéridino-4.8 pyrimido pyrimidine (5.4-*d*)] dans divers solvants.

J. C. Badoz-Lambling et coll. ([1]) et L. Ladanyi ([2]) ont montré que le dipyridamole s'oxyde dans l'acétonitrile neutre suivant deux étapes successives correspondant à des systèmes électrochimiques parfaitement réversibles.

Les résultats qui font l'objet de cette Note se rapportent à l'étude des différences de comportements électrochimiques du dipyridamole selon la nature du solvant utilisé (milieux aqueux et non aqueux).

SOLVANTS ORGANIQUES. — Dans le diméthylsulfoxyde, le chlorure de méthylène et l'acétonitrile, le dipyridamole (D) s'oxyde à une électrode de platine tournante en deux étapes successives (*fig.* 1). Les potentiels de demi-vague observés sont résumés dans le tableau suivant.

TABLEAU

Potentiels de demi-vague mesurés par rapport au potentiel d'une électrode au calomel en milieu aqueux

Solvants	$E_{1/2}$ (V)	
Diméthylsulfoxyde	+ 0,420	+ 0,650
Chlorure de méthylène	+ 0,260	+ 0,530
Acétonitrile ([a])	+ 0,420	+ 0,720
Eau, pH 3,3, tampon F^-/HF	+ 0,500	—

([a]) Bibliographie.

Les courbes intensité-potentiel obtenues par voltampérométrie cyclique montrent que les systèmes électrochimiques sont très proches de la réversibilité; il apparaît en effet deux pics anodiques associés à deux pics cathodiques (*fig.* 2) (ΔEp des pics = 70 mV).

Les coulométries à potentiel contrôlé de +0,95 V dans le diméthylsulfoxyde et le chlorure de méthylène montrent qu'il y a consommation de deux Faradays par mole transformée.

Contrairement aux résultats obtenus dans l'acétonitrile [(1), (2)], les études coulométriques dans le diméthylsulfoxyde et le chlorure de méthylène conduisent à des résultats en contradiction avec la réversibilité de la réaction.

Dans ces deux derniers solvants nous n'obtenons pas en réduction deux vagues successives de potentiels de demi-vague identiques à ceux observés lors de l'oxydation. Après électrolyse à potentiel imposé il apparaît une vague unique en réduction de potentiel de demi-vague

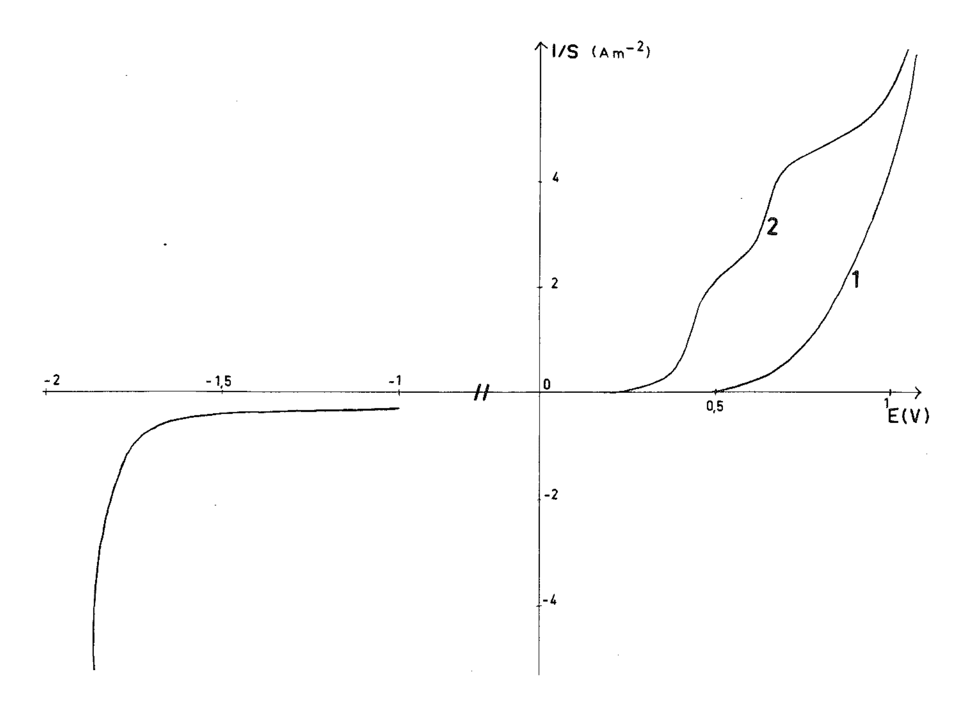


Fig. 1. — Courbe voltampérométrique d'une solution de dipyridamole ($7,17.10^{-4}$ M) dans le diméthylsulfoxyde (+EtNClO$_4$ 0,1 M) à une électrode tournante de platine poli (=500 rpm); 1, courant résiduel; 2, dipyridamole.

très réducteur, ($E_{1/2} = -1,170$ V (SCE) dans le diméthylsulfoxyde, $E_{1/2} = -1,300$ V (SCE) dans le chlorure de méthylène) dont la hauteur du courant de diffusion semble correspondre à un échange de trois électrons.

Ces résultats mettent en évidence :

— d'une part, deux oxydations électrochimiques successives monoélectroniques rapides :

$$D - e^- \rightleftarrows R^{\cdot +},$$

$$R^{\cdot +} - e^- \rightleftarrows Q^{2+}$$

et d'autre part, une réaction chimique couplée, relativement lente aboutissant à une seule espèce finale différente du dipyridamole oxydé Q^{2+}. Ce dernier composé a pu être isolé et l'étude de sa structure est actuellement en cours.

Milieu aqueux. — Le dipyridamole est soluble en milieu aqueux tamponné en zone acide.

L'évolution de la conductibilité équivalente lors de l'addition d'une solution d'acide chlorhydrique titrée à une solution aqueuse de dipyridamole montre la fixation d'un proton par molécule. Nous symboliserons l'espèce obtenue par DH^+: dipyridamole protoné.

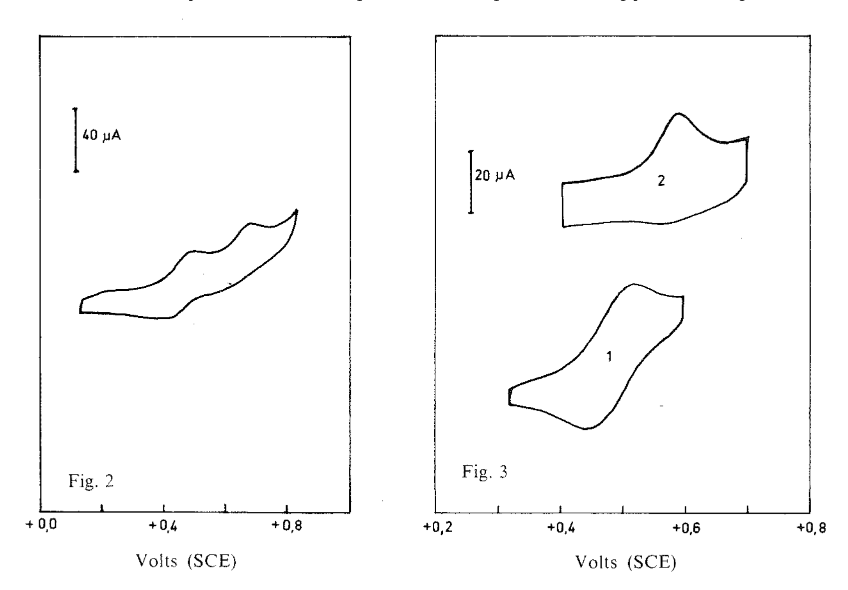


Fig. 2. — Courbe obtenue par voltampérométrie cyclique d'une solution de dipyridamole ($7{,}17.10^{-4}$ M) dans le diméthylsulfoxyde (+ Et_4NClO_4 0,1 M) à une électrode à disque de platine poli de surface active réelle 0,89 cm^2. Vitesse de balayage en potentiel 2.10^{-1} $V.s^{-1}$.

Fig. 3. — Courbes obtenues par voltampérométrie cyclique d'une solution de dipyridamole ($7{,}17.10^{-4}$ M) à une électrode à disque de platine poli de surface active réelle 0,89 cm^2. Vitesse de balayage en potentiel 2.10^{-1} $V.s^{-1}$; 1, dans le diméthylsulfoxyde (+ Et_4NClO_4 0,1 M); 2, dans l'eau tamponnée à pH 3,3 (+ $LiClO_4$ 0,1 M).

Le dipyridamole protoné en solution aqueuse à pH 3,3 (tampon fluorure 0,1 M) s'oxyde en une seule étape de potentiel de demi-vague +0,500 V (SCE).

Une coulométrie à potentiel imposé de +0,600 V (SCE) montre une consommation d'un seul Faraday par molécule de dipyridamole. Nous avons tracé le diagramme potentiel-pH; le potentiel de demi-vague évolue vers les potentiels oxydants lorsque le pH diminue. La pente de la droite $E_{1/2}=f(\mathrm{pH})$ est voisine de 0,058 V par unité pH.

Ces résultats nous permettent d'écrire la réaction électrochimique suivante :

$$DH^{+} - e^{-} \rightarrow P^{\cdot +} + H^{+}.$$

L'étude en voltampérométrie cyclique (*fig.* 3) montre que le système électrochimique est irréversible. Il apparaît en effet un pic anodique sans pic cathodique associé.

Ce résultat implique une instabilité du radical cation $P^{\cdot +}$ contrairement à ce qui a été observé dans le diméthylsulfoxyde et le chlorure de méthylène et explique l'oxydation mono-électronique observée.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

(1) L. Ladanyi, G. Fauvelot, J. C. Marchon et J. Badoz-Lambling, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1846-1847.
(2) L. Ladanyi, *Acta Chim. Budapest*, 70, 1971, p. 343-354.

Laboratoire de Chimie analytique, Faculté de Pharmacie, Université Paris-Sud, rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry.

CHIMIE MINÉRALE. – *Sur le composé* $Zn_4(P_2S_6)_3$. Note (*) de **Marielle Bouchetière, Patrick Toffoli** et **Parviz Khodadad,** présentée par M. Jean Wyart.

Le composé $Zn_4(P_2S_6)_3$ a été préparé à partir des éléments. Il cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille sont : $a = 21,41$ Å; $b = 6,55$ Å; $c = 10,68$ Å et $\gamma = 122,28°$; groupe spatial B 2/*m*. Le diagramme de Debye et Scherrer est décrit.

$Zn_4(P_2S_6)_3$ *has been prepared from some elements. It crystallizes in the monoclinic system. Cell parameters are:* $a = 21.41$ Å; $b = 6.55$ Å; $c = 10.68$ Å *and* $\gamma = 122.28°$; *space group* B 2/*m*. *The powder data are given.*

INTRODUCTION. – Nous avons entrepris l'étude d'un certain nombre de composés ternaires métal-phosphore-soufre, dont ceux formés avec le zinc. W. Klingen [(1) à (3)] a montré que $Zn_2P_2S_6$, obtenu à partir des éléments chauffés entre 450 et 590°C, est isotype du composé $Fe_2P_2S_6$. En 1975, Khojainov et Jdanov (4) ont décrit le composé $Zn_3(PS_4)_2$, quadratique, dont les paramètres de la maille sont : $a = 7,828$ Å; $b = 9,050$ Å. Nous avons réalisé le mélange correspondant à la composition $Zn_2P_2S_6$ et l'avons chauffé en tube scellé sous vide à une température de 600°C. Dans le produit ainsi obtenu, nous avons observé, en grand nombre, des feuillets plats et en assez petite quantité, des cristaux prismatiques. L'étude par la diffraction des rayons X nous a montré que les cristaux en feuillets sont ceux décrits par Klingen. Le réseau est de symétrie monoclinique et les constantes de la maille sont : $a = 5,96$ Å; $b = 10,28$ Å; $c = 6,73$ Å et $\beta = 107,1°$; la masse spécifique est de $3,24\ g.cm^{-3}$. Les cristaux prismatiques sont différents des premiers; nous en avons donc entrepris l'étude. La composition chimique, différente du composé précédemment cité, a été établie par la méthode que nous précisons plus bas.

PRÉPARATION. – En tenant compte des résultats d'analyse, ce composé a été préparé à partir des éléments, de grande pureté, mélangés en proportions stœchiométriques et mis en ampoule de silice vidée d'air et scellée. Cette ampoule a été chauffée par paliers successifs jusqu'à une température d'environ 450°C, puis maintenue à 400°C pendant 1 mois, afin d'obtenir des monocristaux. Les cristaux ainsi formés, de couleur jaune pâle, ont la forme parallélépipédique et sont stables à l'air dans les conditions ambiantes. Nous avons effectué l'analyse chimique sur un cristal de taille convenable, à l'aide d'un spectromètre automatique dispersif en longueur d'onde (appareil « Camebax » de la Société « Cameca »). Parallèlement, étaient soumis à l'analyse d'autres composés connus des éléments zinc, phosphore et soufre, qui constituaient des substances étalons pour la détermination quantitative. Les résultats moyens, calculés à partir de 6 analyses, exprimés en pourcentage massique figurent dans le tableau I, ce qui correspond à la composition $Zn_2P_3S_9$.

TABLEAU I

Élément	Théorique pour $Zn_2P_3S_9$ (%)	Expérimental (%)
Zinc	25,53	25,65
Phosphore	18,14	18,53
Soufre	56,33	55,67

Données cristallographiques. — Des diagrammes de diffraction obtenus par oscillation de monocristal suivie de la méthode de Weissenberg ont été réalisés en utilisant le rayonnement K_α du cuivre. Le réseau est de symétrie monoclinique. Les dimensions de la maille sont les suivantes : $a = 21{,}41$ Å; $b = 6{,}55$ Å; $c = 10{,}68$ Å et $\gamma = 122{,}28°$. Les réflexions $h\ k\ l$ observées obéissent à une seule condition : elles vérifient la relation $h + l = 2\ n$. Celle-ci est compatible avec les trois groupes spatiaux B 2, B m et B $2/m$. Nous avons établi la structure de ce composé ([5]).

Tableau II

I/I_0 (*)	d_{exp} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$
f	9,235	9,199	1 0 1
f	6,552	6,518	$\bar{2}$ 1 0
m	5,558	5,533	0 1 0
f	5,357	5,340	0 0 2
m	5,097	5,076	4 1 0
f	4,528	4,526	4 0 0
f	3,949	3,941	$\bar{5}$ 1 1
f	3,856	3,886	2 1 0
		3,842	0 1 2
f	3,587	3,569	$\bar{6}$ 1 0
f	3,497	3,493	1 0 3
f	3,456	3,453	4 0 2
F	3,269	3,259	$\bar{4}$ 2 0
f	3,150	3,148	3 1 1
		3,142	2 1 2
m	3,107	3,101	$\bar{1}$ 1 3
m	3,065	3,066	3 0 3
		3,057	$\bar{3}$ 1 3
F	3,024	3,028	$\bar{5}$ 2 1
		3,017	6 0 0
f	2,956	2,967	$\bar{6}$ 1 2
		2,933	$\bar{7}$ 1 1
m	2,836	2,838	4 1 0
m	2,832	2,825	1 1 3
f	2,772	2,782	$\bar{4}$ 2 2
		2,766	0 2 0
f	2,727	2,726	$\bar{5}$ 1 3
		2,719	$\bar{2}$ 2 2
m	2,652	2,648	$\bar{8}$ 1 0
		2,676	$\bar{7}$ 2 1
F	2,546	2,539	5 0 3
		2,538	$\bar{8}$ 2 0
f	2,474	2,470	$\bar{2}$ 1 4
		2,470	1 2 1

I/I_0 (*)	d_{exp} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$
m	2,452	2,456	0 2 2
		2,418	3 1 3
f	2,373	2,372	8 1 2
m	2,364	2,362	5 2 3
		2,363	$\bar{4}$ 1 4
f	2,329	2,322	2 2 0
		2,316	$\bar{7}$ 1 3
m	2,289	2,299	4 0 4
		2,286	$\bar{1}$ 2 3
m	2,267	2,263	8 0 0
f	2,200	2,201	2 1 4
		2,201	6 1 0
m	2,175	2,173	$\bar{6}$ 3 0
f	2,135	2,138	$\bar{6}$ 1 4
		2,136	$\bar{5}$ 3 1
		2,136	$\bar{3}$ 1 5
m	2,097	2,093	$\bar{7}$ 3 1
		2,092	7 0 3
f	2,014	2,014	3 0 5
		2,012	$\bar{6}$ 3 2
f	2,010	2,011	$\bar{3}$ 1 5
f	1,998	1,999	6 0 4
f	1,977	1,977	9 0 1
		1,971	$\overline{10}$ 2 2
f	1,890	1,893	$\overline{10}$ 3 0
F	1,861	1,860	$\bar{5}$ 3 3
F	1,786	1,792	3 1 5
		1,787	8 1 0
		1,787	$\overline{12}$ 2 0
		1,784	$\overline{10}$ 3 2
F	1,777	1,780	0 0 6
		1,770	$\bar{5}$ 2 5

(*) Évaluées visuellement.

Le groupe d'espace définitivement retenu est B $2/m$. Afin de tenir compte des données ainsi recueillies, nous sommes conduits à proposer la formule $Zn_4(P_2S_6)_3$. La mesure de la masse spécifique a été réalisée sur des monocristaux d'un poids total de $750 . 10^{-6}$ g, suivant une méthode mise au point au laboratoire. La valeur expérimentale ainsi obtenue,

2,80 g.cm^{-3} est en bon accord avec la valeur calculée à partir des données cristallographiques, savoir 2,68 g.cm^{-3}, avec deux formules $Zn_4 (P_2S_6)_3$ par maille. Nous signalons que S. Soled et A. Wold (6) ont récemment décrit la structure du composé $In_{2/3}PS_3$ dont la formule est équivalente à $Zn_4 (P_2S_6)_3$. Les deux structures sont totalement distinctes. Cela s'explique par le fait que le composé d'indium s'apparente à la famille de composés de formule $M^{II}PS_3$, mais comporte 1/3 de lacunes (par formule) sur les sites d'indium. Le diagramme de Debye et Scherrer de $Zn_4 (P_2S_6)_3$ a été obtenu à l'aide d'une chambre de Guinier-Lenne, utilisant la raie K_{α_1} du cuivre. Nous en donnons la description et l'interprétation dans le tableau II.

Nous poursuivons cette étude en vue de l'obtention de l'homologue de ce composé avec le sélénium.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

(1) W. KLINGEN, *Dissertation*, Université Hohenheim, 1969.
(2) W. KLINGEN, G. EULENBERGER et H. HAHN, *Naturwissenschaften*, 57, 1970, p. 88.
(3) W. KLINGEN, G. EULENBERGER et H. HAHN, *Z. anorg. allgem. chem.*, 401, 1973, p. 97-112.
(4) Io. M. KHOJAINOV et V. M. JDANOV, *Neorg. mater.*, 12, 1975, 11, p. 2251.
(5) M. BOUCHETIERE, P. TOFFOLI, P. KHODADAD et N. RODIER, *Acta crystallogr.* (à paraître).
(6) S. SOLED et A. WOLD, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 657-662.

Laboratoire de Chimie générale et minérale, Faculté de Pharmacie,
9, rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratations d'amino-alcools α-éthyléniques ortho ou parahalogénés. Obtention de benzo (b) azépines, de pyrrolines-3 et d'indolines.* Note (*) de
Jean Bonnic, Philippe Uriac, Hervé Bouget et **Jean Huet,** présentée par M. Henri Normant.

L'hydrolyse acide d'amino-alcools α-éthyléniques à fonction amine aromatique secondaire, ortho ou para substitués par des halogènes (F ou Cl), entraîne la formation compétitive de dihydro-2.5, benzo (*b*) (1 H) azépines et de phényl-1 pyrrolines-3. Certaines benzazépines peuvent se transformer en indolines dans le milieu réactionnel.

Acid hydrolysis of α-ethylenic anilino alcohols-ortho or para substitued (F *or* Cl)*-lead by competitive reactions to* 2,5*-dihydro benzo* (*b*) (1 H) *azepins and* 3*-pyrrolins. Some benzazepins may be converted into indolins by the acid medium.*

Nous avons, dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)], décrit les transformations d'amino-alcools α-éthyléniques du type général

$$\mathbf{1}\qquad Z-C_6H_4-\overset{(1)}{N}-\overset{(2)}{CH}-\overset{(3)}{C}(OH)-\overset{(4)}{C}=\overset{(5)}{CH}-\qquad Z=H$$

par ébullition en milieu acide aqueux dilué. Les benzazépines **2** constituent les produits largement majoritaires de ces déshydratations, mais quand $R_{(2)}$ est un reste alcoyle, ces composés **2** peuvent se transformer dans le milieu réactionnel en indolines **3**.

Les amino-alcools **1** où la fonction amine est secondaire ($R_{(1)}=H$) et porteurs d'un substituant Z = Cl ou F, en ortho ou para, fournissent, en outre, des pyrrolines-3 **4** et des traces de pyrroles **5**, résultant de leur oxydation dans le milieu (tableau I).

TABLEAU I

	Amino - Alcools									Hétérocycles				Solv.
a	Z	$R_{(2)}$	$R_{(3)}$	$R_{(4)}$	$R_{(5)}$	Rdt%	(°C/mmHg)	n_D^t	d_4^t	Rdt* bruts %	%relatifs 2	3	4	en c.c.m.**
1*a*	F (o)	CH_3	CH_3	H	H	80	82/0,30	1,5293/21	0,9984/21	65	99	-	1	-
1*b*	F (p)	CH_3	CH_3	H	H	75	97/0,20	1,5290/20	1,0025/20	60	99	-	1	-
1*c*	Cl (o)	CH_3	CH_3	H	H	55	135/2,50	1,5530/22	1,0583/22	40	90	7	3	"b"
1*d*	F (o)	H	C_2H_5	H	CH_3	45	130/2,25	1,5250/21	1,0604/21	74	35	-	65	"b"
1*e*	F (o)	CH_3	CH_3	H	CH_3	65	110/0,80	1,5290/20	1,0042/20	70	45	15	40	"a"
1*f*	F (p)	CH_3	CH_3	H	CH_3	66	120/1,00	1,5280/22	1,0760/22	70	90	-	6	"a"
1*g*	Cl (o)	CH_3	CH_3	H	CH_3	68	140/1,00	1,5490/22	0,9177/22	45	5	35	27	-
1*h*	Cl (p)	CH_3	CH_3	H	CH_3	75	148/0,80	1,5608/20	0,9004/20	65	90	-	10	"a"
1*i*	F (o)	CH_3	CH_3	CH_3	H	63	92/0,50	1,5315/22	1,0102/22	52	1	99	-	"b"
1*j*	F (p)	CH_3	CH_3	CH_3	H	69	105/0,20	1,5300/21	0,9987/21	45	-	100	-	"b"
1*k*	Cl (p)	CH_3	CH_3	CH_3	H	60	128/0,40	1,5632/19	0,9984/19	30	-	100	-	"b"

* De faibles quantités d'amine aromatique et de dérivé carbonylé éthylénique sont présentes.

** CCM sur gel de silice "a" éther de pétrole 40°, "b" benzène.

(A) COMPOSÉS OBTENUS. — (*a*) *Benzazépines et indolines*. — Ces composés sont très voisins de leurs homologues déjà décrits [(1), (2), (3)]. Les tableaux II et III rassemblent leurs constantes physiques et de RMN.

2 dihydro-2.5 benzo (*b*) (1 H) azépines

3 indolines

4 phényl-1 pyrrolines-3

5 phényl-1 pyrroles

TABLEAU II

			RMN 100 MHz (CCl_4) δ (ppm)/TMS J (Hz)				
N°	E (°C/mmHg)	n_D^t	AR	NH	$H_{(2)}$ $R_{(2)}$	$R_{(3)}$	$H_{(4)}$ $R_{(5)}$ $H_{(5)}$
2*a*	75/0,30	1,5528/19	6,4-7,0	3,40	q:3,76(Me)d:1,12 J = 6	(Me)s:1,56	t:5,44 (H)2syst. AB2,96-3,56 $J_{H_{(4)}-H_{(5)}}$=6 J_{AB}= 15
	84/0,25	1,5465/22	6,4-6,8	3,16	q:3,66(Me)d:1,18 J = 6	(Me)s:1,56	t:5,50 (H)2raies 3,20 et 3,26 $J_{H_{(4)}-H_{(5)}}$=5
2*c*	110/0,70	1,5740/19	6,4-7,1	3,80	q:3,90(Me)d:1,24 J = 6	(Me)s:1,60	t:5,52 (H)2raies 3,28 et 3,36 $J_{H_{(4)}-H_{(5)}}$=6
2*d*	110/0,90	1,5450/19	6,5-7,0	3,66	syst. AB3,36à3,9 J_{AB}= 15	(Et)q:1,88 t: 1 J = 6	m:5,32 (Me)d:1,36 m:3,76 $J_{H_{(4)}-H_{(5)}}$=3 $J_{H_{(5)}-Me_{(5)}}$=7,5
2*e*	110/2,25	1,5430/21	6,4-7,0	3,00	m:3,70(Me)d:1,12 J = 6	(Me)s:1,50	m:5,28 (Me)d:1,28 m:3,70 $J_{H_{(5)}-Me_{(5)}}$=6,5
2*f*	100/1 (F=45°)	-	6,4-7,0	3,10	m:3,64(Me)d:1,12 J = 6,5	(Me)s:1,56	m:5,32 (Me)d:1,25 m:3,64 $J_{H_{(5)}-Me_{(5)}}$=6,5
2*g*	120/1,2	1,5530/21	6,6-7,2	3,80	m:3,80(Me)d:1,14 J = 6,5	(Me)s:1,60	m:5,40 (Me)d:1,36 m:3,80 $J_{H_{(5)}-Me_{(5)}}$=6
2*h*	137/1,5	1,5765/20	6,6-7,4	3,10	m:3,80(Me)d:1,12 J = 6	(Me)s:1,60	m:5,50 (Me)d:1,38 m:3,80 $J_{H_{(5)}-Me_{(5)}}$=7,5

(*b*) *Pyrrolines*. — La structure de ces composés **4** est déterminée à l'aide de la RMN et par déshydrogénation en pyrroles **5** correspondants. Cette transformation — à l'aide du chloranile (5) — permet de vérifier la position des substituants car les déplacements chimiques des substituants en α ou β sont nettement différents et caractéristiques comme le montre l'étude de Jones et coll. (6) consacrée aux phényl-1 pyrroles.

Le spectre de RMN des produits **4** permet d'attribuer sans ambiguïté la position 3.4 à la double liaison par le simple examen des multiplicités et la comparaison des éléments de la série (tableau IV). Dans quelques cas, la séparation par CCM sur silice des isomères E et Z de composés **4** a été réalisée. L'attribution de ces géométries est assurée par les constantes de couplages $H_{(2)}$-$H_{(5)}$ avec $J_Z < J_E$ (7).

TABLEAU III

			RMN 100 MHz (CCl_4) δ (ppm)/TMS J (Hz)							
N°	E (°C/mmHg)	n_D^t	AR	NH	$R_{(2)}$	$R_{(3)}$	$H_{(3)}$	$CH_{3(1')}$	$H_{(2')}$	$CH_{3(2')}$
3*e*	107/1,75	1,5380/22	6,2-6,7	3,50	(H)d:3,68 $J_{H_{(2)}-H_{(3)}}=8$	(Me)d:1,20 $J_{H_{(3)}-Me_{(3)}}=6$	m:2,96	s:1,60	m:5,32 $J_{H_{(2')}-Me_{(2')}}=5$	d:1,60
3*g*	123/1,20	1,5395/21	6,4-7,1	3,80	(H)d:3,70 $J_{H_{(2)}-H_{(3)}}=9$	(Me)d:1,16 $J_{H_{(3)}-Me_{(3)}}=6$	m:3	s:1,60	m:5,40 $J_{H_{(2')}-Me_{(2')}}=5$	d:1,58
3*i*	90/0,20	1,5410/22	6,4-6,9	3,50	(Me)s:1,3	(H) AB 2,64 à3,16 $J_{AB}=15$		s:1,64	m:5,56 $J_{H_{(2')}-Me_{(2')}}=7$	d:1,60
3*j*	108/1	1,5395/23	6,2-6,7	3,30	(Me)s:1,3	(H) AB 2,36 à 3,04 $J_{AB}=16$		s:1,60	m:5,46 $J_{H_{(2')}-Me_{(2')}}=6,5$	d:1,56
3*k*	135/1,2	1,5735/21	6,2-6,9	4,60	(Me)s:1,3	(H) AB 2,60 à 3,04 $J_{AB}=16$		s:1,60	m:5,46 $J_{H_{(2')}-Me_{(2')}}=6,5$	d:1,56

TABLEAU IV

			RMN 100 MHz (CCl_4) δ (ppm)/TMS J (Hz)						
N°	E (°C/mmHg)	n_D^t	AR	$H_{(2)}$	$R_{(2)}$	$R_{(3)}$	$H_{(4)}$	$R_{(5)}$	$H_{(5)}$
4*b*	100/0,25	1,5385/20	* 6,3-7,2	m:4,20	(Me)d:1,20	(Me)s:1,70	m:5,40	(H)	m:3,6 à 4,1
4*d*	100/2,25	1,5410/19	6,2-7,3	m:3,70à4,50	(H)	(Et) q:2,08 t:1,05	m:5,30	(Me)d:1,05	m:4,64
4*e*	98/1	1,5375/22	6,3-7	m:4,3à4,8	(Me)d:1	(Me)s:1,68	m:5,20	(Me)	conf. avec $H_{(2)}$ et $R_{(2)}$
			6,5-7,2	m:4,4à5	d:1,10	s:1,80	m:5,40		conf. avec $H_{(2)}$ et $R_{(2)}$
4*f*	97/1,5	1,5395/22	6,2-7,1	m:4,2à4,6	(Me)d:1,05	(Me)s:1,72	m:5,26	(Me)	conf. avec $H_{(2)}$ et $R_{(2)}$ $J = 6$
			6,2-7	m:4à4,40	d:1,30	s:1,75	m:5,34		conf. avec $H_{(2)}$ et $R_{(2)}$ $J < 2$
4*g*	120/1,20	1,5320/18		n'a pu être analysé : trop faible quantité	(Me)	(Me)		(Me)	
			6,9-7,5	m:4à4,4	d:1,08	s:1,68	m:5,32		conf. avec $H_{(2)}$ et $R_{(2)}$ $J < 2$
4*h*	130/2 (F = 35°)	-	* 6,4-7,2	m:4,2à4,7	(Me)d:1,10	(Me)s:1,74	m:5,36	(Me)	conf. avec $H_{(2)}$ et $R_{(2)}$ $J = 5$
			* 6,4-7,2	m:4,05à4,5	d:1,30	s:1,80	m:5,44		conf. avec $H_{(2)}$ et $R_{(2)}$ $J < 2$

(B) MODES DE FORMATION DES HÉTÉROCYCLES. — On peut formuler l'hypothèse d'un mécanisme compétitif entre **2** et **4** : le carbocation mésomère — résultat de la protonation de **1** — pourrait se prêter, soit à une attaque électrophile du noyau aromatique — cas général [(1), (2), (3)] — fournissant **2**, soit, si le noyau est désactivé par un halogène, à une attaque nucléophile par l'azote conduisant à **4**.

La nature des substituants joue également un rôle : le pourcentage de **4** ne devient réellement important que pour $R_{(5)}=CH_3$. Peut-être faut-il invoquer là une plus grande aptitude des cations secondaires à subir l'attaque du doublet ou leur plus grande stabilité.

1 —H⁺→ Z-C₆H₄—NH—CH—C—C—CH (⊕) (1) (2) (3) (4) (5) → 2 ; 4

Enfin, la formation des indolines **3** à partir des benzazépines **2** est confirmée ainsi que le caractère nécessaire du reste méthyle sur le $C_{(2)}$. Un méthyle en 4 rend cette transformation quasi totale ce qui valide le mécanisme déjà proposé ([3]). Un fait nouveau est, ici, le rôle favorable d'un halogène en ortho de l'azote : cas des amino-alcools **1** *c*, **1** *e*, **1** *g*.

Des publications plus détaillées décriront ultérieurement l'ensemble des résultats obtenus ([4]) dans cette série en montrant notamment le caractère général de cette réaction compétitive entre benzazépines et pyrrolines-3.

(*) Séance du 21 novembre 1977.

([1]) R. Tiollais, A. Lattes, H. Bouget, J. Huet et J. Bonnic, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1350.
([2]) J. Bonnic, J. Huet, A. Lattes et H. Bouget, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 672.
([3]) J. Bonnic, J. Huet, H. Bouget et A. Lattes, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1461.
([4]) J. Bonnic, *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Rennes, 1976.
([5]) P. B. Woller et N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 888.
([6]) R. A. Jones, T. McL. Spotswood et P. Cheuychit, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4469.
([7]) J. A. Deyrup, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2724.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique, U.E.R. médico-pharmaceutiques, avenue du Professeur-Léon-Bernard, 35043 Rennes Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse simple de l'acide méthyl-1 indène-carboxylique-2*. Note (*) de **Joël Vebrel, Bernard Laude** et **Ernest Cerutti,** présentée par M. Henri Normant.

Une synthèse commode est proposée permettant d'accéder d'une manière univoque à l'acide méthyl-1 indènecarboxylique-2 inconnu jusqu'alors à la différence de son isomère méthyl-3 indène-carboxylique-2.

A convenient and unambiguous method is proposed to accede to the 1-methylinden 2-carboxylic acid unknown until now, which is not the case with its isomer 3-methylinden 2-carboxylic acid.

Nos études actuelles qui portent sur divers dérivés indéniques à double liaison mono-activée, nous ont conduits à synthétiser le méthyl-1 méthoxycarbonyl-2 indène (I *c*). A notre connaissance, ce composé n'est pas décrit dans la littérature. Nous pensions pouvoir y accéder aisément en estérifiant l'acide correspondant qui est un produit commercial. En réalité, le composé vendu sous le nom d'acide méthyl-1 indène carboxylique-2 avec la formule (I *b*) s'est révélé être en fait l'acide méthyl-3 indènecarboxylique-2 (II *b*) [(1) à (3)]. Le spectre de RMN protonique en apporte la preuve. On note tout à la fois l'absence de proton éthylénique et l'existence d'un couplage homoallylique (J = 2,5 Hz) entre les deux protons méthyléniques portés par le carbone sp^3 (numéroté 1 dans la nomenclature officielle actuelle) et le méthyle sur le carbone sp^2 numéroté 3. Par action du diazométhane sur (II *b*) on accède à l'ester méthylique (II *c*) dont la structure est établie également sans ambiguité à l'aide de la RMN protonique.

a) R = H
b) R = COOH
c) R = $COOCH_3$

I II

Une grande confusion règne toujours dans la littérature à propos de la numérotation du cycle indénique qui, par deux fois, a été modifiée si l'on se réfère au Beilstein. Là réside sans doute la raison de la commercialisation de l'acide (II *b*) sous une formule erronée.

L'isomérisation bien connue [(4) à (8)] en milieu basique des dérivés indéniques substitués en -1 en leurs isomères -3 ne permet pas l'élaboration de (I *c*) par simple méthylation des dérivés sodé ou lithié du méthoxycarbonyl-2 indène.

Par ailleurs, il ne nous a pas été possible de synthétiser (I *b*) par action du chlorosulfonyl-isocyanate sur le méthyl-1 indène (I *a*). La méthode de Graf (9), qui donne de bons résultats dans le cas de l'indène, conduit à une polymérisation rapide du substrat indénique (I *a*) et ce, même lorsque l'on opère sous atmosphère d'azote et en présence de stabilisant (hydroquinone ou tert-butyl-4 catéchol).

Nous avons donc été amenés à mettre au point une synthèse univoque de (I *c*) n'impliquant pas le méthyl-1 indène comme intermédiaire. Nous proposons une séquence simple ayant

pour point de départ la méthyl-3 indanone-1, elle même préparée directement par action de l'acide crotonique sur le benzène en présence de trois équivalents de chlorure d'aluminium ([10]).

$(CH_3O)_2CO$, NaH, Benzène — Reflux (N_2), Rdt = 82 % ; $NaBH_4$, CH_3OH, 25 °C — Rdt = 95 % ; Benzène, Acide p-Toluènesulfonique (distillation Azéotropique) — Rdt = 81 % → Ic

On notera que, suivant les conditions opératoires, la déshydratation de l'indanol substitué, peut conduire :

— soit à l'ester I *c* (distillation azéotropique avec du benzène en présence d'une quantité catalytique d'acide *p*-toluènesulfonique monohydraté);

— soit directement à l'acide I *b* (par chauffage pendant 6 à 8 h à 100°C en présence d'une solution aqueuse à 20 % d'acide oxalique), mais avec un rendement de 50 % seulement.

TABLEAU I

	F (°C)	É (°C/mmHg) n_D (°C)	cm^{-1} $\nu_{C=O}$	cm^{-1} ν_{O-H}	
Acide I *b*	169-170	–	1 660	2 500-3 100	([a])
Acide II *b*	201-202	–	1 670	2 500-3 100	([a])
Ester I *c*	–	105-107/2 mm ; n (20°C) = 1,5 745	1 705	–	([b])
Ester II *c*	68-69	–	1 705	–	([b])

([a]), film mince, liquide pur ou solide fondu; ([b]) pastillage dans KBr.

Avec une solution d'acide oxalique moins concentrée, la réaction évolue vers un mélange d'acide et d'ester. En ce cas, une filtration suffit pour isoler l'acide solide de l'ester huileux que l'on purifie ensuite sur colonne d'acide silicique « Merck » (« Lobar C », éluant : CH_2Cl_2).

TABLEAU II

	δCH_3 (10^{-6})	δOCH_3 (10^{-6})	$\delta COOH$ (10^{-6})	δH_1 (10^{-6})	δH_3 (10^{-6})	Constantes de couplage
Acide I *b*	1,40 (d)	–	8,50 (s)	3,63 (qd)	7,53 (d)	$J_{CH_3-H_1} = 7$ Hz ; $J_{H_1-H_3} = 1.4$ Hz
Acide II *b*	2,67 (t)	–	8,77 (s)	3,82 (q)	–	$J_{CH_3-H_1} = 1.2$ Hz
Ester I *c*	1,43 (d)	3,78 (s)	–	3,68 (qd)	7,56 (d)	$J_{CH_3-H_1} = 7$ Hz ; $J_{H_1-H_3} = 1.4$ Hz
Ester II *c*	2,50 (t)	3,77 (s)	–	3,57 (q)	–	$J_{CH_3-H_1} = 2.5$ Hz

On accède en outre à l'ester méthylique par action d'une solution éthérée de diazométhane sur l'acide à 0°C.

Dans le but de dégager et de comparer les caractéristiques physiques des deux acides isomères d'une part et celles des deux esters méthyliques d'autre part, les points de fusion, température d'ébullition, indice de réfraction et principales bandes d'absorption infrarouge sont regroupées dans le tableau I.

Les quatre composés ont fait l'objet d'une étude en RMN protonique à 60 MHz « Perkin Elmer R 24 ». Les résultats figurent au tableau II. Les échantillons des deux acides sont examinés en solution dans le dioxanne D 8 (I *b*) ou dans le benzène D 6 (II *b*), les esters étant étudiés dans du $CDCl_3$. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par million par rapport au TMS pris comme référence interne. Les constantes de couplage sont données en Hz (s, singulet; t, triplet, q, quadruplet; dd, doublet de doublet; qd, quadruplet dédoublé).

(*) Séance du 28 novembre 1977

(1) H. von Pechmann, *Ber.*, 16, 1883, p. 516.
(2) W. Roser, *Annalen*, 247, 1888, p. 157.
(3) D. H. Peacock, *J. Chem. Soc.*, (C), 1971, p. 3506.
(4) A. M. Weidler, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 2724.
(5) A. M. Weidler et G. Bergson, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 1487.
(6) H. Christol et F. Plenat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2640.
(7) L. Meurling, *Acta Chem. Scand.*, (B), 28, 1974, p. 369.
(8) L. Meurling et G. Bergson, *Chemica Scripta*, 6, 1974, p. 104.
(9) R. Graf, *Annalen*, 661, 1963, p. 111.
(10) C. F. Koelsch, H. Hochmann et C. D. Le Claire, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 59.

Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences et des Techniques,
Université de Franche-Comté - Besançon,
25030 *Besançon Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Benzamidines alkylcarbamoylées et phényl dioxotétrahydro s-triazines alkylées*. Note (*) de **André Étienne, Georges Lonchambon, Jacques Roques, Bernard Lemmens** et **François Pintard**, présentée par M. Henri Normant.

Les alkylcarbamoyl-2 benzimidates d'éthyle, obtenus par réaction des isocyanates d'alkyles avec le benzimidate d'éthyle, donnent, avec l'ammoniac, des N-alkylcarbamoyl benzamidines. Ces produits fixent encore les isocyanates précités pour donner les dérivés N, N'-dicarbamoylés correspondants. Les N, N'-bis (alkylcarbamoyl) benzamidines, que l'on peut aussi obtenir par réaction directe des isocyanates sur la benzamidine, se cyclisent par chauffage en alkyl-3 phényl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 (ou 2.3.4.5) triazines-1.3.5. avec départ d'alkylamine.

2-Alkylcarbamoyl ethylbenzimidates, obtained by the reaction of alkylisocyanates with ethylbenzimidate, give, with ammonia, N-*alkylcarbamoyl benzamidines. These products give, with alkylisocyanates,* N, N'-*dicarbamoyl derivatives. The* N, N'-*bis (alkylcarbamoyl) benzamidines, also formed directly from benzamidine with alkylisocyanates, are cyclized by heating, alkylamine going away, into 3-alkyl 6-phenyl 2,4-dioxo 1,2,3,4 (or 2,3,4,5)-tetrahydro 1.3.5-triazines.*

L'extension des recherches sur la préparation de dioxotétrahydrotriazines N-substituées par réaction des isocyanates sur les imino-éthers [(1), (2)], nous a conduits à envisager la synthèse de triazines du même type à partir des isocyanates et des amidines.

On sait depuis longtemps que Pinner (3), ayant fixé l'isocyanate de phényle (2 mol) à la benzamidine **2**, avait obtenu la N, N'-bis (phénylcarbamoyl) benzamidine, **3** *d*, mais l'intérêt de cette réaction n'avait, semble-t-il, pas été envisagé.

Aussi, décrit-on ci-après les réactions des isocyanates d'alkyles (méthyle, éthyle, allyle) et de phényle sur la benzamidine, puis la transformation des dérivés carbamoylés obtenus en *s*-triazines.

Ainsi, à 50°, sans solvant (15 h), les isocyanates d'alkyles précités donnent directement, par réaction avec la benzamidine **2**, les N, N'-bis [méthyl (éthyl, allyl) carbamoyl] benzamidines, **3** *a*, **3** *b*, **3** *c*, composés qui, contrairement au produit **3** *d*, sont peu stables à la chaleur puisqu'ils se cyclisent, à 120°, par perte d'alkylamine (1 mol), en des alkyl phényl dioxotétrahydrotriazines **4**.

Ce résultat nous a incités à utiliser les benzamidines N-alkyl ou phénylcarbamoylées **6**, **8**, **9**, préparées à partir des méthyl (éthyl, allyl, phényl) carbamoyl-2 phényl-1 formimidates d'éthyle, **5** *a*, **5** *b*, **5** *c*, **5** *d*, ces composés ayant déjà été obtenus par l'addition des isocyanates (1 mol) avec le benzimidate d'éthyle **1** (1).

Ces imino-éthers carbamoylés **5** réagissent avec l'ammoniac, dans l'alcool, à la température ordinaire (15 h), pour donner (Rdt = 90 %), les N-méthyl (éthyl, allyl, phényl) carbamoyl benzamidines, **6** *a*, **6** *b*, **6** *c*, **6** *d*. Une transformation analogue (Rdt = 95 %) a lieu, à froid (15 h), avec les amines primaires et secondaires, comme on l'indique ci-après.

Pour ce qui concerne les amines primaires, mentionnons que la méthylamine, en solution alcoolique ou benzénique, et l'éthylamine, l'allylamine, l'aniline, sans solvant, donnent respectivement avec **5** *a* et **5** *c*, les benzamidines **9** *a*, **9** *b*, **9** *c*, **9** *d*, et **9** *g*, **9** *h*, **9** *i*, **9** *j*. A titre d'exemple, la méthylamine et l'aniline ont été opposées seulement aux imidates **5** *b* et **5** *d* : l'imino-éther **5** *b* donne les produits **9** *e*, **9** *f*; le composé **5** *d* réagit aussi, à froid (15 h), avec la méthylamine, pour fournir **9** *k*, mais, quant à la réaction de **5** *d* avec l'aniline, qui est lente à froid, sans solvant (5 jours), et plus rapide à 80°, sans solvant ou dans le benzène (1 h), elle aboutit à une scission en diphényl-1.3 urée et en phényl-1 formimidate d'éthyle, **1**.

Seul l'exemple de la diméthylamine a été choisi pour la réaction des amines secondaires; à la température ambiante (15 h), en solution benzénique, on obtient, avec les imino-éthers **5** *a*, **5** *b*, **5** *c*, **5** *d*, les N^1, N^1-diméthyl N^2-méthyl (éthyl, allyl, phényl) carbamoyl benzamidines, **8** *a*, **8** *b*, **8** *c*, **8** *d*. Signalons que le produit **8** *d* a été obtenu par la méthode inverse, à savoir l'addition de l'isocyanate de phényle à la N, N-diméthyl benzamidine [4].

A la différence des amidines trisubstituées **8**, les produits N-monosubstitués **6** et N, N'-disubstitués **9**, fixent encore une mole d'isocyanate, à 50°, sans solvant (15 h) (Rdt = 80 %).

Ainsi, les composés monocarbamoylés **6** *a*, **6** *b*, **6** *c*, **6** *d*, fournissent, avec les mêmes isocyanates que ceux qui correspondent au substituant déjà fixé, les produits biscarbamoylés **3** *a*, **3** *b*, **3** *c*, **3** *d*, déjà obtenus plus rapidement, en une seule étape, à partir de la benzamidine **2**.

Avec un isocyanate différent de celui qui a produit les benzamidines monocarbamoylées **6** *a*, **6** *b*, **6** *c*, **6** *d*, on obtient des dérivés dicarbamoylés à substituants différents, **7** *a*, **7** *b*, **7** *c*, **7** *d*, **7** *e*, **7** *f*. On constate (analyses, points de fusion et RMN), que l'on aboutit par une autre voie, aux mêmes corps, **7** *a* à **7** *f*, à partir des composés **6**, en permutant l'ordre d'emploi des isocyanates OCNR et OCNR' dans les processus réactionnels. En d'autres termes, les réactions successives du benzimidate **1**, d'une part, avec OCNR, NH_3, puis OCNR' et, d'autre part, avec OCNR', NH_3, puis OCNR, fournissent les mêmes composés **7**.

Les produits **2**, **6**, **9**, **3**, **7** peuvent exister sous deux formes tautomères prototropiques, en équilibre, analogues à celles qui ont été décelées avec quelques amidines particulières [5]. Toutefois, cette tautomérie ne pourrait être mise en évidence que par une étude spéciale des produits dans divers milieux.

L'addition des isocyanates aux amidines monocarbamoylées a été étendue aux composés **9**, en opérant, sans solvant, à 50° (15 h) (Rdt = 80 %). Par exemple, les produits **9** *a* et **9** *e*

donnent, le premier, avec $OCNCH_3$ et, le second, avec $OCNC_2H_5$, les dérivés benzamidiniques **10** *a*, **10** *b*, tandis qu'une permutation des isocyanates précédents conduit, avec **9** *a* et **9** *e*, à la formation des produits analogues **11** *a*, **11** *b*.

La tautomérie prototropique des produits **3** et **7** doit favoriser la cyclisation de certains de ces dérivés en triazines. En effet, les dérivés alkylés **3** *a*, **3** *b*, **3** *c* se transforment en les méthyl (éthyl, allyl)-3 phényl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 (ou 2.3.4.5) triazines-1.3.5, **4** *a*, **4** *b*, **4** *c*, par départ de l'alkylamine RNH_2 (méthyl, éthyl ou allylamine), à l'ébullition dans l'isopropanol, l'acétonitrile, le chlorobenzène et le toluène (Rdt = 60 %). Toutefois, des réactions compétitives telles que la rétrogradation en les produits monocarbamoylés **6** et la dégradation en benzonitrile, ammoniac et urées, sont observées.

Les produits N, N'-dialkylcarbamoylés **7** se cyclisent, dans les mêmes conditions que leurs analogues symétriques **3** (120° dans le toluène), pour donner des mélanges des triazines alkylées correspondant au départ des alkylamines RNH_2 ou $R'NH_2$, dans un ordre préférentiel qui est celui de leur volatilité relative.

Il est à noter encore que, comme pour le produit diphénylé **3** *d* obtenu par Pinner, nous n'avons pu cycliser les composés phénylcarbamoylés **7** *c*, **7** *e*, **7** *f*, en la triazine N-phénylée correspondante; celle-ci a toutefois été obtenue récemment par une autre voie ([6]).

A la différence des amidines N-hydrogénées **3** et **7**, les amidines N-trisubstituées **10** et **11** ne se cyclisent pas en les triazines alkylées en 1.3 que l'on aurait pu attendre. Cet échec est de peu d'importance car ces produits ont déjà été obtenus facilement à partir des allophanoyl-2 phényl-1 formimidates d'éthyle ([1]).

Certaines triazines étant des herbicides sélectifs, nous avons tenté de généraliser à d'autres amidines notre méthode de formation des triazines **4**. Bien que l'obtention d'amidines carbamoylées analogues à **6**, **3**, **7** soit possible avec la formamidine, l'acétamidine et la propionamidine, la préparation des triazines C-alkylées correspondantes s'avère difficile. Cependant, une nouvelle voie de synthèse des composés triaziniques **4** à partir d'amidines allophanoylées paraît prometteuse : sa description fera l'objet d'une prochaine publication.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS. — *Alkyl*-3 *phényl*-6 *dioxo*-2.4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *ou* 2.3.4.5 *triazines*-1.3.5, **4**. — Méthyl, $C_{10}H_9N_3O_2$, F_{inst} 268-270° (*i*-PrOH), **4** *a*. Éthyl, $C_{11}H_{11}N_3O_2$, F_{inst} 236-238° (*i*-PrOH), **4** *b*. Allyl, $C_{12}H_{11}N_3O_2$, F_{inst} 214-216° (*i*-PrOH), **4** *c*.

N-*alkyl* (*phényl*) *carbamoyl benzamidines*, **6**. — Méthyl, $C_9H_{11}N_3O$, F_{inst} 126-128° (C_6H_6 + C_6H_{12}), **6** *a*. Éthyl, $C_{10}H_{13}N_3O$, F_{inst} 74-76° (C_6H_6 + C_6H_{12}), **6** *b*. Allyl, $C_{11}H_{13}N_3O$, F_{inst} 82-84° (lavé Et_2O), **6** *c*. Phényl, $C_{14}H_{13}N_3O$, F_{inst} 158-160° (*i*-PrOH), **6** *d*.

N, N'-*bis* [*alkyl* (*phényl*) *carbamoyl*] *benzamidines*, **3**. — Méthyl, $C_{11}H_{14}N_4O_2$, F_{inst} 200-202° (*i*-PrOH), **3** *a*. Éthyl, $C_{13}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 198-200° (*i*-PrOH), **3** *b*. Allyl, $C_{15}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 184-186° (*i*-PrOH), **3** *c*. Phényl, $C_{21}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 222-224° (EtOH), F 172° (EtOH) ([3]), **3** *d*.

N *ou* N'-*alkyl* (*phényl*) *carbamoyl* N' *ou* N-*alkyl* (*phényl*) *carbamoyl benzamidines*, **7**. — Méthyl éthyl, $C_{12}H_{16}N_4O_2$, F_{inst} 178-180° (*i*-PrOH + C_6H_{12}), **7** *a*. Méthyl allyl, $C_{13}H_{16}N_4O_2$, F_{inst} 162-164° (*i*-PrOH + ligroïne), **7** *b*. Méthyl phényl, $C_{16}H_{16}N_4O_2$, F_{inst} 208-210° (*i*-PrOH), **7** *c*. Éthyl allyl, $C_{14}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 190-192° (*i*-PrOH + ligroïne), **7** *d*. Éthyl phényl, $C_{17}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 206-208° (*i*-PrOH), **7** *e*. Allyl phényl, $C_{18}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 204-206° (*i*-PrOH + ligroïne), **7** *f*.

N-*alkyl* (*phényl*) *carbamoyl* N'-*alkyl* (*phényl*) *benzamidines*, **9**.

N-*méthylcarbamoyl*. — N'-méthyl, $C_{10}H_{13}N_3O$, F_{inst} 146-148° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **9** *a*. N'-éthyl, $C_{11}H_{15}N_3O$, F_{inst} 106-108° (C_6H_{12}), **9** *b*. N'-allyl, $C_{12}H_{15}N_3O$, F_{inst} 126-128° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **9** *c*. N'-phényl, $C_{15}H_{15}N_3O$, F_{inst} 180-182° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **9** *d*.

N-*éthylcarbamoyl*. — N'-méthyl, $C_{11}H_{15}N_3O$, F_{inst} 106-108° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **9** *e*. N'-phényl, $C_{16}H_{17}N_3O$, F_{inst} 176-178° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **9** *f*.

N-*allylcarbamoyl*. — N'-méthyl, $C_{12}H_{15}N_3O$, F_{inst} 80-82° (lavé Et_2O), **9** *g*. N'-éthyl, $C_{13}H_{17}N_3O$, F_{inst} 70-72° (lavé Et_2O), **9** *h*. N'-allyl, $C_{14}H_{17}N_3O$, F_{inst} 64-66° (lavé Et_2O), **9** *i*. N'-phényl, $C_{17}H_{17}N_3O$, F_{inst} 166-168° (lavé Et_2O), **9** *j*.

N-*phénylcarbamoyl*. — N'-méthyl, $C_{15}H_{15}N_3O$, F_{inst} 176-178° (*i*-PrOH), **9** *k*.

N^1-*méthyl* N^1,N^2-*bis* (*alkylcarbamoyl*) *benzamidines*, **10**. — N^1,N^2-bis (méthylcarbamoyl), $C_{12}H_{16}N_4O_2$, F_{inst} 152-154° (C_6H_6), **10** *a*. N^1,N^2-bis (éthylcarbamoyl), $C_{14}H_{20}N_4O_2$, F_{inst} 122-124° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **10** *b*.

N^1-*méthyl* N^1-*alkylcarbamoyl* N^2-*alkylcarbamoyl benzamidines*, **11**. — N^1-éthylcarbamoyl N^2-méthylcarbamoyl, $C_{13}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 140-142° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **11** *a*. N^1-méthylcarbamoyl N^2-éthylcarbamoyl, $C_{13}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 144-146° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **11** *b*.

N^1, N^1-*diméthyl* N^2-*alkyl* (*phényl*) *carbamoyl benzamidines*, **8**. — N^2-méthylcarbamoyl, $C_{11}H_{15}N_3O$, F_{inst} 134-136° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **8** *a*. N^2-éthylcarbamoyl, $C_{12}H_{17}N_3O$, F_{inst} 116-118° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **8** *b*. N^2-allylcarbamoyl, $C_{13}H_{17}N_3O$, F_{inst} 80-82° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **8** *c*. N^2-phénylcarbamoyl, $C_{16}H_{17}N_3O$, F_{inst} 122-124° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), F 121-122° (C_6H_6) ([4]), **8** *d*.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

([1]) A. Étienne, A. Le Berre, G. Lonchambon, J. Roques et B. Lemmens, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 537.
([2]) A. Étienne, A. Le Berre, G. Lonchambon, J. Roques et B. Lemmens, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 285.
([3]) A. Pinner, 22, 1889, p. 1600.
([4]) G. Schwenker et R. Kolb, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 5437.
([5]) S. O. Chua, M. J. Cook et A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1974, p. 546.
([6]) J. Neuffer et J. Goerdeler, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 3138.

Conservatoire national des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin*, 75141 *Paris Cedex* 03.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de la benzalacétophénone avec l'aminomalonate d'éthyle.* Note (*) de **Jacques Koch, Jean-François Robert** et **Jacques J. Panouse,** présentée par M. Alain Horeau.

Le chlorhydrate d'aminomalonate d'éthyle se condense sans solvant avec la benzalacétophénone pour donner naissance à la diphényl-2.4 diéthoxycarbonyl-5.5 Δ_1 pyrroline. Ce composé est un intermédiaire réactionnel intéressant puisqu'il permet d'obtenir la diphényl-3.5 proline et divers dérivés pyrroliques dont l'un d'entre eux se révèle être le siège d'une transformation complexe spontanée, à l'état solide.

The condensation of benzalacetophenone and diethyl aminomalonic ester or its hydrochloride, without solvent, produces 2,4-diphenyl 5,5-diethoxycarbonyl Δ_1 pyrroline. This compound is an interesting intermediary product as it gives the possibility of having the 3,5-diphenyl proline and pyrrolic derivatives. One of these derivatives gives a complicated spontaneous transformation in solid state.

INTRODUCTION. — Dans un précédent mémoire ([1]) deux d'entre nous ont montré l'intérêt de condenser en présence de pipéridine le thioglycolate d'éthyle avec la benzalacétophénone et certains de ses dérivés de substitution afin d'obtenir des composés de nature hydroxythiophanique. Nous nous sommes proposés d'étendre ce type de condensation à des analogues azotés du thioglycolate d'éthyle dans l'espoir de parvenir à des composés de nature pyrrolique. Les premières investigations que nous avons entreprises ont été réalisées à l'aide du glycinate d'éthyle, mais n'ayant observé aucune condensation nous avons choisi des esters aminomaloniques et tout particulièrement l'aminomalonate d'éthyle.

Divers auteurs [([2]) à ([6])] ont condensé des dérivés maloniques avec des composés présentant un groupement carbonyle α, β, insaturé afin d'obtenir des prolines substituées, mais aucun de ces travaux ne fait appel à la condensation de l'aminomalonate d'éthyle avec des chalcones.

CONDENSATION DE LA BENZALACÉTOPHÉNONE AVEC L'AMINOMALONATE D'ÉTHYLE. — La condensation de la benzalacétophénone avec le chlorhydrate d'aminomalonate d'éthyle, sans solvant, conduit à la diphényl-2.4 diéthoxycarbonyl-5.5 Δ_1 pyrroline **3** avec un rendement de loin supérieur à celui observé lorsque l'on part de l'aminomalonate d'éthyle base en présence ou en l'absence d'agent nucléophile (pipéridine, éthylate de sodium). La catalyse en milieu acide paraît quelque peu inattendue si l'on se réfère aux travaux antérieurs [([2]) à ([6])] sur la condensation de dérivés maloniques avec les composés carbonylés α, β, insaturés qui préconisent tous l'emploi de catalyseurs alcalins, tels que l'éthylate ou l'amidure de sodium.

MÉCANISME PROPOSÉ. — L'obtention de **3** doit résulter, d'une part, de la création d'une fonction imine par action du groupement amine primaire de **1** sur le carbonyle cétonique de **2** et, d'autre part, de l'addition du proton méthinique sur la double liaison. Malgré une étude de l'évolution de la condensation par chromatographie en couche mince, nous ne sommes pas parvenus à isoler un intermédiaire réactionnel qui nous permette de proposer un ordre de préséance de ces deux réactions. Néanmoins, nous pensons qu'il se forme dans un premier temps l'imine et que la cyclisation intervient ensuite du fait que cette condensation est facilitée en milieu acide. L'étude de certains sous-produits confirme cette supposition [*cf.* ([7])].

DÉRIVÉS DE LA DIPHÉNYL-2.4 DIÉTHOXYCARBONYL-5.5 Δ_1 PYRROLINE **3**. – Nous avons réalisé une déshydrogénation du composé **3**, au moyen du chloranile. On obtient ainsi le diphényl-2.4 diéthoxycarbonyl-5.5 2 *H* pyrrole **4**. Notons que l'on connaît très peu de dérivés pyrroliques simples totalement insaturés mais à noyau non aromatique.

Afin de confirmer la structure de **3**, en particulier l'absence de liaison éthylénique qui aurait dû prendre naissance si le composé **3'** s'était formé au cours de la condensation de **1** avec **2**, nous avons traité **3** par une quantité stoechiométrique de brome. Au cours de cette réaction nous observons, dès le début de l'addition du brome, l'émission de vapeurs blanches et il est possible d'ajouter un égal volume de brome avant que la solution ne se décolore plus. Il faut donc en conclure que le brome ne s'est pas additionné sur une double liaison mais a cependant réagi en provoquant une réaction de substitution électrophile au niveau du cycle pyrroline. En effet, on isole la diphényl-2.4 dibromo-3.4 diéthoxycarbonyl-5.5 Δ_1 pyrroline **5** qui est intéressante à plus d'un titre. Non seulement **5** met en évidence la mobilité des hydrogènes en 3 et 4 du cycle pyrroline de **3**, mais il présente de plus une grande instabilité à l'état solide.

En effet, si l'on abandonne quelques semaines à la température du laboratoire, on observe une modification des cristaux. Il se forme spontanément un composé **6** de point de fusion nettement différent (153-154°C au lieu de 109-110°C). L'analyse centésimale indique, non seulement la perte d'une molécule d'HBr, mais aussi, fait surprenant, d'un motif $COOCH_2CH_3$ remplacé par un H. Cette transformation à l'état solide est vérifiée d'ailleurs par le spectre RMN de **6** qui n'indique plus, en dehors des 10 protons situés sur les deux noyaux aromatiques, que ceux d'*un seul* reste éthyle et d'un hydrogène déplacé vers les champs faibles. Certes on peut logiquement penser que **5** perde spontanément une molécule d'HBr avec création d'un cycle 2 *H* pyrrole; la libération d'acide engendrerait la scission de l'une des fonctions esters, avec formation de bromure d'éthyle, suivie d'une décarboxylation conduisant à **6** après aromatisation avec migration de H. Mais qu'une telle suite de réaction s'effectue spontanément et lentement à l'état solide apparaît pour le moins insolite.

Enfin le composé **3** s'avère intéressant comme intermédiaire en vue d'obtenir le dérivé diphénylé-3.5 de la proline qui est un composé nouveau. Pour ce faire nous avons réduit **3** en pyrrolidine correspondante **7** puis nous avons traité cette dernière par HCl 6 N et avons passé le produit réactionnel sur une résine échangeuse d'ion selon le procédé mis au point par Léonard ([8]) d'une part, Cox et coll. ([2]) d'autre part, sur des pyrrolidines voisines. Nous avons ainsi isolé la diphényl-3.5 proline **8** sous forme d'hémichlorhydrate. On doit noter que

la réduction de **3** en composé **7** est réalisée par hydrogénation catalytique. Au cours de celle-ci, si l'on poursuit la réduction jusqu'à cessation de l'absorption d'hydrogène selon le procédé préconisé par Cox et coll. ([2]), on observe une consommation double de celle prévue pour une réduction de la fonction imine : une hydrogénolyse se produit que nous nous proposons ultérieurement d'étudier plus en détail.

Partie expérimentale. — 1. *Diphényl*-2.4 *diéthoxycarbonyl*-5.5 Δ_1 *pyrroline* **3**. — Un mélange de 0,01 mole de **2** et de 0,03 mole de chlorhydrate de **1** est maintenu 30 mn sous ébullition à reflux. La solution reprise par du benzène est lavée à l'eau. Après élimination de la phase organique sous pression réduite, on recristallise du méthanol. Rdt 60 %. F 92-93°C. Analyse $C_{22}H_{23}NO_4$. Infrarouge : 1 748 et 1 730 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ ester); 1 580 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$). RMN : 0,95 et 1,40 . 10^{-6} (2 t, CH_3 Et), J = 7 Hz; 3,90 . 10^{-6} (m, 2 CH_2 Et, 3 H pyrroliniques); 7,35 . 10^{-6} (m, 5 H aromatiques); 7,60 . 10^{-6} (m, 3 H aromatiques); 8,15 . 10^{-6} (m, 2 H aromatiques).

2. *Diphényl*-2.4 *diéthoxycarbonyl*-5.5 2 *H pyrrole* **4**. — 3 g de **3** et 2,19 g de chloranile sont chauffés 10 h dans le xylène à reflux. Après lavage avec une solution de soude à 10 %, la phase organique est éliminée et le résidu recristallisé du méthanol. Rdt 70 %. F 102-103°C. Analyse $C_{22}H_{21}NO_4$. Infrarouge 1 750 et 1 735 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ ester); 1 771-1 700 cm^{-1} : vibrations de valence $\nu_{C=O}$ ester déplacées, l'une dans le sens hypsochrome, l'autre dans le sens bathochrome, par suite de la présence d'une imine doublement conjuguée qui peut s'écrire sous plusieurs formes mésomères chargées. RMN : 1,15 . 10^{-6} (t, 2 CH_3 Et), J = 7 Hz; 4,20 . 10^{-6} (q, 2 CH_2 Et), J = 7 Hz; 7,20 . 10^{-6} (m, 10 H aromatiques).

3. *Diphényl*-2.4 *dibromo*-3.4 *diéthoxycarbonyl*-5.5 Δ_1 *pyrroline* **5**. — Recristallisée du méthanol. Rdt 90 %. F 111°C. Analyse $C_{22}H_{21}NO_4Br_2$. Infrarouge 1 757 et 1 748 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ ester); 1 581 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$). RMN : 0,90 et 1,26 . 10^{-6} (2 t CH_3 Et), J = 7 Hz; 3,86 et 4,26 . 10^{-6} (2 q, CH_2 Et), J = 7 Hz; 5,23 . 10^{-6} (s, H pyrrolinique); 7,23 . 10^{-6} (m, 5 H aromatiques); 7,42 et 8,25 . 10^{-6} (2 m, 3 H et 2 H aromatiques).

4. *Diphényl-2.4 bromo-3 éthoxycarbonyl-5 pyrrole* **6**. — Se forme à partir de **5** au bout de quelques semaines. F 153-154°C. Analyse $C_{19}H_{16}NO_2Br$. Infrarouge : 3 290 cm^{-1} (ν_{N-H}); 1 680 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ ester conjugué au cycle pyrrole). RMN : 1,03 . 10^{-6} (t, CH_3 Et), J=7 Hz; 4,07 . 10^{-6} (q, CH_2 Et), J=7 Hz; 7,36 et 7,78 . 10^{-6} (2 m, 8 H et 2 H aromatiques); 9,80 . 10^{-6} (s, NH pyrrolique).

5. *Diphényl-2.4 diéthoxycarbonyl-5.5 pyrrolidine* **7**. — 1 g de **3** est réduit par 61,5 cm^3 d'hydrogène en présence de palladium charbon actif en suspension dans de l'éthanol. Recristallisation du méthanol. Rdt 77,5 %. F 74°C. Analyse $C_{22}H_{25}NO_4$. Infrarouge : 3 300 cm^{-1} (ν_{N-H}); 1 750 et 1 730 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ ester). RMN : 0,75 et 1,22 . 10^{-6} (2 t, CH_3 Et), J=7 Hz; entre 2 et 4,50 . 10^{-6} (m, complexe 9 H); entre 7,00 et 7,70 . 10^{-6} (m, 10 H aromatiques).

6. *Hémichlorhydrate de diphényl-3.5 proline* **8**. — Obtenu selon le protocole de Cox et coll. ([2]). Rdt 80 %. F 258°C. Analyse $C_{34}H_{33}N_2O_4Cl$. Infrarouge : 3 039 et 3 065 cm^{-1} ($\nu_{NH_2^+}$); 3 000-2 000 cm^{-1} : bande crénelée due à une structure chargée; 1 628 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ acide sous forme COO^-); 1565 cm (déformation NH_2^+). RMN : 1,65-4,65 . 10^{-6} (m, complexe); 7,07-7,80 . 10^{-6} (m, 10 H aromatiques).

Conclusion. — La condensation de l'aminomalonate d'éthyle sur la benzalacétophénone donne naissance à un composé de nature pyrrolique. L'hydrogène méthinique présente un caractère suffisamment acide pour donner une addition au niveau de la double liaison de la chalcone tandis que la fonction amine du reste malonique réagit avec le carbonyle cétonique pour conduire à une fonction imine. Ces deux réactions se font sans que l'on puisse isoler d'intermédiaire. Nous avons pu montrer que ce type de pyrroline est un composé intéressant puisqu'il permet d'obtenir la diphényl-3.5 proline et divers dérivés pyrroliques dont l'un d'entre eux s'est révélé à l'état solide et à température ambiante être le siège d'une transformation complexe, lente mais totale.

(*) Séance du 28 novembre 1977.

([1]) A. Xicluna, C. Guinchard, J. F. Robert et J. J. Panouse, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 287.
([2]) D. A. Cox, A. W. Johnson et A. B. Mauger, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5024-5029.
([3]) J. S. Dalby, G. W. Kenner et R. C. Sheppard, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4387-4396.
([4]) R. Sarges et J. Tretter, *J. Org. Chem.*, 39, (12), 1974, p. 1710-1716.
([5]) H. Gershon et A. Scala, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2347-2351.
([6]) K. Morita, F. Irreverre, F. Sakiyama et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2832-2834.
([7]) J. Koch, *Thèse de Doctorat d'État en Pharmacie*, Besançon, 1977.
([8]) F. Leonard, Brevet U.S.A., 3 164 597, 5 janvier 1965, vu dans *Chem. Abstr.*, 62, 1965, 16 194 g.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique,
U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques,
25030 *Besançon Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

SPECTROSCOPIE CHIMIQUE. — *Analyse par spectroscopie Raman des relaxations vibrationnelle et orientationnelle de l'ion nitrate en solution aqueuse.* Note (*) de **Mongi Koubaa** et **Michel Perrot,** transmise par M. Adolphe Pacault.

A partir des profils des bandes de diffusion Raman I_{VV} et I_{VH} de la vibration totalement symétrique ν_1 du nitrate de sodium en solution aqueuse, on détermine les temps de relaxations vibrationnelle et orientationnelle. On montre que la relaxation vibrationnelle est une relaxation de phase et que la réorientation de l'axe principal de symétrie de l'ion s'effectue par un mécanisme de diffusion rotationnelle. L'énergie d'activation de cette réorientation, déterminée par un effet de température, est importante et doit être reliée à l'énergie de rupture des liaisons hydrogène.

Vibrational and rotational relaxation times of sodium nitrate in dilute aqueous solutions are derived from I_{VV} *and* I_{VH} *Raman band profiles of the totally symmetric stretching* ν_1 *of the ion. It is shown that vibrational relaxation is a phase relaxation while the reorientation of the major axis of symmetry is governed by a rotational diffusion mechanism. Activation energy of this reorientation, derived from temperature studies is around 2.6 kcal/mole and has to be related to the breakage of hydrogen bond. No visible perturbation on band profiles is observed as the pressure goes from 1 up to 3,000 atm.*

Alors que la dynamique des molécules d'eau et de certains cations dans les solutions aqueuses a fait l'objet de travaux approfondis ([1]), celle des anions est mal connue. Nous présentons ici les premiers résultats que nous avons obtenus sur ce sujet. Ils concernent l'ion nitrate en solution aqueuse étudié par spectrométrie Raman, technique qui s'est révélée bien adaptée à l'étude des mouvements moléculaires orientationnels dans les liquides et les solutions ([2]).

Nous avons enregistré le spectre de diffusion Raman du nitrate de sodium en solution aqueuse à des concentrations variant de 0,1 à 10 moles par litre à l'aide d'un spectromètre « Coderg PHO » et d'un laser « Spectra-Physics » à argon ionisé ($\lambda_0 = 514,5$ nm). L'utilisation d'une lame quart d'onde et d'un polaroïd permet d'obtenir les composantes I_{VV} et I_{VH} de la diffusion Raman. Ces spectres peuvent être tracés à l'aide d'un enregistreur classique ou stockés en valeur numérique point par point, avec un pas de 0,1 cm^{-1}, sur une bande magnétique. Un système d'accumulation de données permet en outre d'enregistrer un grand nombre de spectres identiques (environ 50 dans notre étude) et d'en faire la moyenne pour améliorer le rapport signal sur bruit.

Des résultats antérieurs publiés par Irish et coll. ([3]) ont montré que le spectre de diffusion Raman des nitrates en solution aqueuse permettait de mettre en évidence, dans certaines conditions, la formation de paires d'ions; c'est ce que nous avons vérifié pour le nitrate de sodium où l'on voit apparaître, lorsque la concentration devient supérieure à 2 moles par litre, une dissymétrie des bandes ν_1 et ν_4 et une élévation de la fréquence de leurs maximums. Néanmoins, pour des concentrations comprises entre 0,1 et 1 mole par litre, aucune évolution des profils de diffusion n'est perceptible, ce qui laisse supposer que dans cette gamme de concentration l'environnement immédiat des ions nitrate est formé seulement de molécules d'eau.

La théorie de Bratos et coll. ([4]) montre que pour un mode de vibration symétrique (dans notre étude la vibration de valence ν_1 située à 1 049 cm^{-1}) :

(*a*) le profil $I_{isotrope} = I_{VV} - (4/3) I_{VH}$ est uniquement relié à la relaxation vibrationnelle de l'ion en solution;

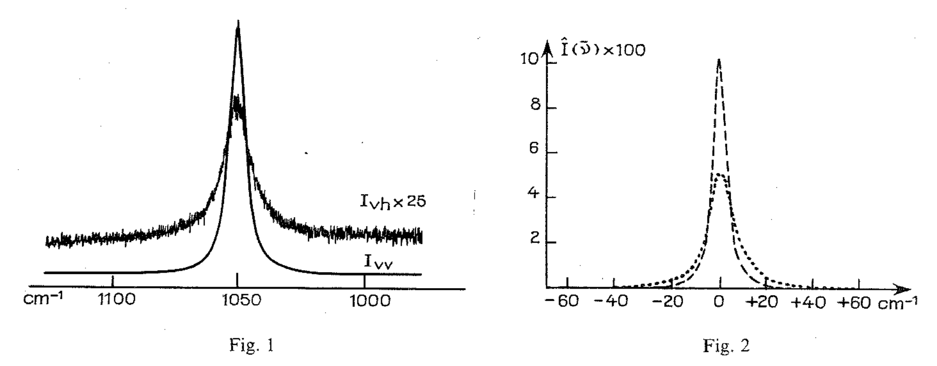


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Spectres Raman I_{VV} et I_{VH} de la vibration ν_1 du nitrate de sodium en solution aqueuse (concentration 0,5 mole par litre, coefficient d'amplification 25 fois plus important pour I_{VH} en raison du facteur de dépolarisation $p_0 = 0{,}05$).

Fig. 2. — Profils $\hat{I}_{isotrope}$ (- - -) et $\hat{I}_{anisotrope}$ (o o o) normalisés à l'unité en surface, obtenus après avoir effectué la moyenne numérique de 50 spectres.

(*b*) le profil $I_{anisotrope} = I_{VH}$ est le produit de convolution de cette composante vibrationnelle par une composante orientationnelle qui, dans ce cas, provient de la réorientation de l'axe C_3 de l'ion nitrate ([5]) :

$$I_{anisotrope} = I_{isotrope} \star I_{2R}.$$

Cette composante orientationnelle I_{2R} est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation du second polynome de Legendre $1/2\langle 3[\mathbf{u}(o).\mathbf{u}(t)]^2 - 1\rangle$, où $\mathbf{u}$ est un vecteur unitaire porté par l'axe C_3 de l'ion.

Nous avons donc calculé, à partir des spectres I_{VV} et I_{VH} de la vibration ν_1 observés pour des faibles concentrations (*fig.* 1), les profils normalisés à l'unité en surface $\hat{I}_{isotrope}$ et $\hat{I}_{anisotrope}$ (*fig.* 2). Les paramètres caractéristiques de ces bandes sont portés dans le tableau.

TABLEAU

Paramètres caractéristiques de la bande ν_1 du nitrate de sodium en solution aqueuse C = 0,5 m/l

	ν maximal (± 0,5 cm⁻¹)	$\Delta\nu_{1/2}$ I_{VV} (± 0,2 cm⁻¹)	$\Delta\nu_{1/2}$ I_{VH} (± 0,4 cm⁻¹)
$NaNO_3/H_2O$, 1 atm..................	1 049	7,4	12,9
$NaNO_3/D_2O$, 1 atm..................	1 049	7,5	12,3
$NaNO_3/H_2O$, 3 000 atm...............	1 051	7,5	12,7

On peut proposer l'analyse suivante :

1° en ce qui concerne la relaxation vibrationnelle, plusieurs mécanismes peuvent être envisagés. On peut prendre en considération la relaxation de l'énergie vibrationnelle dans le bain thermique, soit par désexcitation directe du niveau vibrationnel excité sous l'influence des collisions, soit par l'intermédiaire d'un transfert de cette énergie vibrationnelle sur un niveau d'énergie voisin des molécules d'eau [([6]), ([7])]. On peut également envisager une relaxation de phase, celle-ci traduisant les fluctuations de la fréquence de vibration sous l'influence de l'environnement [([8]), ([9])].

C'est ce dernier mécanisme qui semble être le plus probable. En effet, d'une part le temps de corrélation vibrationnel que nous avons déterminé $\tau_V = 1,7$ ps [en définissant

$$\tau_V = \int_0^\infty C(t)\,dt = \frac{\hat{I}(o)}{2c},$$

où C (t) est la transformée de Fourier du profil $\hat{I}_{isotrope}$ et $\hat{I}(o)$ le maximum normalisé de ce même profil] est beaucoup plus court que les temps généralement admis pour une désexcitation directe par chocs [([7]), ([10])]; d'autre part, l'absence de variation de τ_V lors du passage des solutions dans H_2O aux solutions dans D_2O n'est pas en faveur de la mise en jeu d'un niveau vibrationnel de l'eau comme étape intermédiaire;

2° en ce qui concerne le mécanisme de la relaxation rotationnelle, nous avons fait l'hypothèse d'une rotation diffusionnelle, ce qui implique un profil rotationnel lorentzien. Nous avons donc convolué le profil expérimental $\hat{I}_{isotrope}$ par une lorentzienne normalisée et

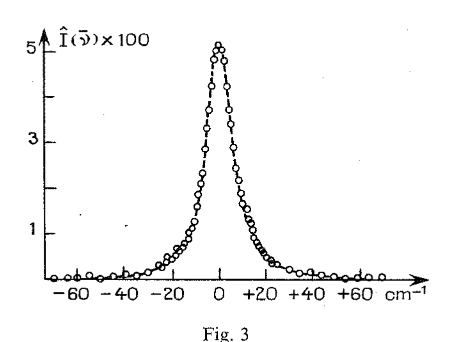


Fig. 3

Fig. 3. — Comparaison entre le profil $\hat{I}_{anisotrope}$ expérimental (o o o) et le résultat de la convolution (- - -) $\hat{I}_{isotrope}$ ★. Fonction de Lorentz pour un $\Delta\nu_{1/2}$ de Lorentz $= 6,4$ cm^{-1}.

comparé le résultat du calcul avec le profil $\hat{I}_{anisotrope}$ expérimental, l'accord est bon pour une valeur du temps de relaxation orientationnel $\tau_{2R} = 1,7$ ps (*fig.* 3). Cette hypothèse implique également que la condition de modulation rapide de Kubo qui peut s'écrire :

$$\frac{1}{3\tau_{2R}}\sqrt{\frac{I_\perp}{kT}} \ll 1$$

(où $I_\perp$ est le moment d'inertie autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie et τ_{2R} le temps de relaxation orientationnel), soit remplie ([11]). Nous avons vérifié qu'il en était bien ainsi.

Une étude en fonction de la température entre -10 et $+80$°C nous a permis de calculer une énergie d'activation ΔE de l'ordre de 2,6 kcal/mole pour ce mouvement de réorientation. Cette valeur est très élevée en comparaison des résultats obtenus dans les liquides simples ([2]) et semble être reliée à la rupture des liaisons hydrogène. On peut préciser en outre que le temps de corrélation orientationnel de l'ion que nous avons déterminé est du même ordre de grandeur que celui des molécules d'eau dans la sphère de solvatation déterminé par RMN ([1]). Ceci indique que la cage de solvant n'est pas rigide pendant le temps propre de la réorientation de l'ion.

Signalons enfin, que compte tenu de la précision de nos mesures, aucune modification des profils spectraux n'est perceptible lorsque l'on fait varier la pression sur la cellule de mesure entre 1 et 3 000 atm, bien que dans ces conditions, la densité de l'eau varie d'environ 10 %; le volume d'activation lié à ce processus de réorientation est donc très faible.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

(1) H. G. HERTZ, *in Water a Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, 3, 1973, p. 301.
(2) M. PERROT et J. LASCOMBE, *Euchem Conference on Molecular Liquids*, Mittenwald, 1976 (sous presse).
(3) D. E. IRISH et M. H. BROOKER, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Heyden, London, 2, 1976, p. 254.
(4) S. BRATOS et E. MARECHAL, *Phys. Rev.*, A 4, 1971, p. 1078.
(5) F. J. BARTOLI et T. A. LITOVITZ, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 413.
(6) H. MORAWITZ et K. B. EISENTHAL, *J Chem. Phys.*, 55, 1971, p. 887.
(7) A. LAUBEREAU, D. VON DER LINDE et W. KAISER, *Phys. Rev. Letters*, 28, 1972, p. 1162.
(8) S. BRATOS, J. RIOS et Y. GUISSANI, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 439.
(9) W. G. ROTHSCHILD, *J. Chem. Phys.*, 65, 1976, p. 455.
(10) J. E. GRIFFITHS, *J. Chem. Phys.*, 59, 1973, p. 751.
(11) R. KUBO, in *Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems Ter Haar*, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1962, p. 24.

Laboratoire de Spectroscopie infrarouge, L. A. n° 124,
Université de Bordeaux-I, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Étude électrochimique d'équilibres dans des systèmes d'oxydes binaires ou ternaires. Vérification de la cohérence par l'utilisation du critère du troisième principe.* Note de **Jean-Pierre Bonnet** et **Joëlle Perrin,** présentée par M. Fernand Gallais.

Les grandeurs thermodynamiques relatives à divers équilibres entre métaux et oxydes binaires ou ternaires ont été déterminées par voie électrochimique de 800 à 1 050°C et la cohérence des valeurs obtenues vérifiée par le critère du troisième principe. Les résultats obtenus confirment l'existence à 900°C de l'équilibre de la phase $FeWO_4$ soit avec le fer et la wüstite, soit avec la wüstite et la magnétite.

Thermochemical equilibrium data between metals and binary or ternary oxides have been measured using the e. m. f. method from 800 *up to* 1,050°C, *and the consistency of the results checked by third law test. The existence of* $FeWO_4$-Fe-*wüstite and* $FeWO_4$-*wüstite-magnetite equilibria is confirmed.*

Bien que couramment employée depuis les travaux de Kiukkula et Wagner [1], la tèchnique des piles de concentration d'oxygène utilisant des électrolytes solides demeure d'une mise en œuvre délicate. Un certain nombre de phénomènes — f. é. m. parasites, polarisation, etc. — peuvent fausser les mesures en y introduisant des erreurs systématiques qui ne sont décelables que par l'emploi de critères thermodynamiques de cohérence.

L'objet de cette Note est l'étude expérimentale de divers couples métal-oxyde ou oxyde-oxyde et la vérification, pour les systèmes où les données le permettent, de la cohérence thermodynamique des résultats obtenus par application du critère du troisième principe.

TABLEAU I

Variation de E (mV) = AT (K) + B
pour les diverses chaînes électrochimiques considérées

Chaîne électrochimique	Domaine de température (°C)	f. é. m. (mV) = AT (K) + B
A....................	800-1 000	− 0,075 T + 345,3 (± 2,2 mV)
B....................	820-1 000	+ 0,089 T + 173,4 (± 0,9 mV)
C....................	800-1 000	− 0,194 T + 400,1 (± 1,8 mV)
D....................	850-1 000	+ 0,299 T − 331,7 (± 2,0 mV)
E....................	800-1 050	+ 0,099 5 T − 115,6 (± 1,3 mV)
F....................	800-1 000	+ 0,101 T + 153,2 (± 4,2 mV)
G....................	850-1 000	− 0,163 T + 365,9 (± 3,8 mV)

DISPOSITIF ET ÉTUDE EXPÉRIMENTALE. — La cellule galvanique utilisée est analogue à celle réalisée par Henriet [2]. L'électrolyte à oxygène est une solution solide zircone-oxyde d'yttrium de composition $Zr_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$. La cellule de mesure est parcourue par un courant d'argon préalablement purifié à l'aide de mousse de fer à 600°C ($P_{O_2} \simeq 10^{-13}$ atm).

Sept chaînes électrochimiques différentes ont été étudiées

(A) Pt/Cu-Cu_2O//électrolyte solide//Ni-NiO/Pt,

(B) Pt/Ni-NiO//électrolyte solide//fer-wüstite/Pt,

(C) Pt/Ni-NiO//électrolyte solide//wüstite-magnétite/Pt,

(D) Pt/Cu-Cu_2O//électrolyte solide//magnétite-hématite/Pt,

(E) Pt/fer-wüstite//électrolyte solide//W-WO_2/Pt,

(F) Pt/Ni-NiO//électrolyte solide//fer-wüstite-$FeWO_4$/Pt,

(G) Pt/Ni-NiO//électrolyte solide//wüstite-magnétite-$FeWO_4$/Pt.

Les f. é. m. correspondant à chacune de ces chaînes exprimées comme une fonction linéaire de la température sont reportées au tableau I. Chacune de ces expressions est déduite des points expérimentaux après lissage selon la méthode des moindres carrés.

TABLEAU II

Variation de l'enthalpie libre standard ΔG^0_T
en fonction de la température entre 800 *et* 1 000°C

Nature de l'équilibre	ΔG^0_T (cal) = aT (K) + *b*
2 Cu (*s*) + 1/2 O_2 (*g*) ⇆ Cu_2O (*s*)	16,84 T − 40 025 (± 200)
0,947 Fe (*s*) + 1/2 O_2 (*g*) ⇄ $Fe_{0,947}O$ (*s*)	16,10 T − 63 820 (± 140)
5,556 $Fe_{0,885}O$ (*s*) + 1/2 O_2 (*g*) ⇄ 1,689 Fe_3O_4 (*s*)	29,23 T − 74 410 (± 180)
2 Fe_3O_4 (*s*) + 1/2 O_2 (*g*) ⇆ 3 Fe_2O_3 (*s*)	30,60 T − 55 280 (± 300)
1/2 W (*s*) + 1/2 O_2 (*g*) ⇆ 1/2 WO_2 (*s*)	20,69 T − 69 150 (± 200)

Les résultats obtenus permettent d'accéder aux enthalpies libres standard ΔG^0_T, rapportées à une demi-mole d'oxygène, des réactions portées au tableau II moyennant le choix d'un couple de référence, en l'occurrence Ni-NiO, pour lequel ΔG^0_T a été calculée à partir des grandeurs fournies par Kelley ([3]) et Hultgren et coll. ([4]) :

$$\Delta G^0_T = -57\,580 + 32{,}86\,T - 1{,}6\,T\ \mathrm{Log}\,T - 0{,}2.10^5\,T^{-1} + 0{,}14.10^{-3}\,T^2 \pm 100\ \text{cal}$$

pour la formation d'une mole d'oxyde.

Les valeurs obtenues sont en accord satisfaisant avec celles compilées récemment par Rapp et Shores ([5]).

Afin de vérifier l'absence d'erreur systématique nous avons appliqué à nos mesures le critère du troisième principe ([6]). L'enthalpie libre d'une réaction étant mesurée à diverses températures, ce critère consiste à calculer, à partir de chaque valeur, l'enthalpie de la réaction à 298,15 K. Si les mesures sont cohérentes, les enthalpies obtenues doivent toutes être identiques. Le calcul suppose implicitement que l'entropie des constituants est nulle au zéro absolu.

Les fonctions $(\text{f. e. l})_T = (G^0_T - H^0_{298,15})/T$ utilisées pour les calculs ont été extraites des tables de Hultgren et coll. ([4]) pour les métaux et des tables Janaf ([7]) pour les oxydes.

Les enthalpies standard à 298,15 K calculées à partir des divers points expérimentaux pour les chaînes électrochimiques A, B, D et E ne présentent aucune variation systématique avec la température dans le domaine exploré. Elles conduisent aux valeurs reportées au tableau III pour les réactions :

(A) Ni (*s*) + Cu_2O (*s*) → NiO (*s*) + 2 Cu (*s*),

(B) 0,947 Fe (*s*) + NiO (*s*) → $Fe_{0,947}O$ (*s*) + Ni (*s*),

(D) Cu_2O (*s*) + 2 Fe_3O_4 (*s*) → 2 Cu (*s*) + 3 Fe_2O_3 (*s*),

(E) 1/2 W (*s*) + $Fe_{0,947}O$ (*s*) → 0,947 Fe (*s*) + 1/2 WO_2 (*s*).

La difficulté d'accéder à la fonction (f. e. l.)$_T$ de la wüstite riche en oxygène (en équilibre avec la magnétite) ne permettait pas d'appliquer le critère du troisième principe à la chaîne C qui la met en jeu.

Les chaînes électrochimiques F et G ont été réalisées pour permettre de préciser les résultats obtenus par Schmahl et Dillenburg [9] pour le système fer-tungstène-oxygène à l'aide d'une méthode d'équilibrage gazeux. La phase wolframite $FeWO_4$ était pastillée avec le fer et la wüstite d'une part (F), la wüstite et la magnétite d'autre part (G), Les pressions partielles d'oxygène à l'équilibre, calculées à partir des f. é. m. expérimentales, sont pratiquement identiques à celles obtenues précédemment en l'absence de $FeWO_4$ pour les équilibres fer-wüstite et wüstite-magnétite. Ces résultats confirment le diagramme de phases isotherme

TABLEAU III

Comparaison entre les enthalpies standard à 298,15 K déterminées à partir de nos mesures et à l'aide des tables thermodynamiques pour les diverses réactions envisagées

Réaction	$\Delta H^0_{298,15}$ nos mesures (cal)	$\Delta H^0_{298,15}$ tables thermodynamiques (cal)	Références
A....................	−16 620	−16 600 ± 700	[7], [8]
B....................	− 6 250	− 6 340 ± 400	[7], [8]
D....................	−16 800	−15 400 ± 1 800	[7]
E....................	− 6 630	− 6 730 ± 300	[7]

à 900°C proposé par Schmahl et Dillenburg [9] qui prévoyait que $FeWO_4$ serait en équilibre soit avec le fer et la wüstite soit avec la wüstite et la magnétite.

M. Marc Onillon a initié les auteurs à la technique des mesures électrochimiques à haute température et a discuté avec eux les résultats obtenus.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

[1] K. KIUKKULA et C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.*, 104, n° 6, 1957, p. 379-385.

[2] D. HENRIET, *Mémoire C.N.A.M.*, Spécialité Électrochimie, Paris, 1970.

[3] K. K. KELLEY, *U.S. Bur. Mines*, 584, 1960.

[4] R. HULTGREN, L. R. ORR et K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley and Sons Inc., 1963 (revised 1970).

[5] R. A. RAPP et D. A. SHORES, *Techniques of Metal Research*, part. 2, 1971, p. 123-192, Interscience.

[6] M. ONILLON et M. OLETTE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 517.

[7] *Janaf Thermochemical Tables*, 2nd éd., D. R. STULL et H. PROPHET et coll., éd., NSRDS-NBS 37.

[8] C. E. WICKS et F. E. BLOCK, *U.S. Bur Mines*, 605, 1963.

[9] N. G. SCHMAHL et H. DILLENBURG, *Z. Physik. Chem.*, 77, -S-, 1972, p. 113-123.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I, 351, *cours de la Libération,* 33405 *Talence Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire du carbone-*13 *à basse température. Application à l'analyse conformationnelle de composés présentant un centre quaternaire. Étude du méthyl-*1 *cyclohexanol.* Note (*) de **Marie-Florence Grenier-Loustalot, Franck Metras, Jean Bonastre** et **Philippe Grenier,** présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons enregistré le spectre de résonance magnétique nucléaire du méthyl-1 cyclohexanol à basse température. Les déplacements chimiques observés sont comparés avec ceux calculés à partir de règles incrémentielles déjà publiées.

*Carbon-*13 NMR *spectra of low temperature* 1*-methyl cyclohexanol have been determined. The chemical shifts observed are compared with those predicted by substituting effects already reported.*

Les méthodes d'analyse conformationnelle utilisées par résonance magnétique nucléaire protonique dans le cas de système cyclohexanique sont, le plus souvent, basées sur des mesures soit de déplacement chimique, soit de constantes de couplage, soit d'intensité [(1), (2)].

Ces différentes méthodes sont le plus souvent appliquées pour n'importe quel proton dont l'orientation axiale ou équatoriale varie par inversion de cycle.

Dans le cas de composés gem substitués, l'application directe de ces méthodes en absence de proton n'est pas possible. Par contre, l'emploi de la résonance magnétique nucléaire du carbone-13 semble bien indiquée dans ce cas. En effet, en RMN du carbone-13, l'étude des déplacements du carbone quaternaire [$X \neq Y$ doit permettre de prévoir à partir de règles incrémentielles l'orientation des différents substituants (X, Y)].

Afin de connaître les effets d'un groupement géminé sur les déplacements chimiques du cycle, deux méthodes peuvent être utilisées :

1° *une méthode incrémentielle :* (*a*) qui additionne les effets X et Y obtenus à partir de modèles ayant X ou Y bloqués dans les orientations axiale et équatoriale [(3a) à (3e)]; (*b*) qui permet d'obtenir les effets globaux de la substitution géminée (X_{ax} Y_{eq} ou X_{eq} Y_{ax}) à partir de modèles conformationnellement bloqués (le plus souvent par un groupement tertiobutyle);

2° *une méthode expérimentale directe* à basse température permettant d'observer (dans le cas de composé présentant une isomérie de rotation) la résonance du carbone quaternaire et des autres carbones du cycle dont la vitesse d'interconversion est ralentie thermiquement (méthode de coalescence).

Les données obtenues à partir des méthodes 1 et 2 pour le méthyl-1 cyclohexanol sont groupées dans les tableaux I et II.

On remarquera les résultats divergents obtenus par les méthodes de calculs 1 *a* et 1 *b* :

— *pour la méthode* 1 *a,* les effets ne sont pas additifs (résultats déjà observés par Grant et coll (3c) et nous mêmes (3f) dans le cas de composés géminés homogènes diméthylés ou gem dichlorés;

TABLEAU I

Déplacements chimiques calculés (carbone-13) des deux isomères du méthyl-1 cyclohexanol (ref. T.M.S., méthodes 1 a et 1 b)

Méthode	Modèle calculé	Déplacements chimiques C_1	C_2 C_6	C_3 C_5	C_4	CH_3	tBu CH_3	C (tBu)
Méthode 1a		Calculés						
δ cyclohexane + δ CH_3ax + δ OHeq*		72,0	40,8	19,8	26,1	non déterminé par cette méthode		
δ cyclohexane + δ CH_3eq + δ OHax*		71,1	42,1	20,5	27,9			
	Différence Δδ entre les deux conformères	1,0	−1,30	−0,70	−0,9			
Méthode 1b		Expérimentaux						
I	Solvant CH_2Cl_2 / CD_2Cl_2	70,61	40,82	24,98	47,58	25,5	27,86	32,47
II		68,43	39,20	22,60	47,50	31,42	27,76	32,40
		Calculés						
I-Tertiobutyl cyclohexane		70,61	40,82	24,58	26,28			
II-Tertiobutyl cyclohexane		68,43	39,20	22,20	26,40			
	Différence Δδ entre les deux conformères	2,18	1,62	2,38	0,08	−5,92		

(*) Les incréments OH (ax et eq) et CH_3 (ax et eq) sont obtenus par soustraction des déplacements chimiques des composés type cyclohexanes tertiobutylés substitués et non substitués par OH ou CH_3 [([3a]), ([3e])].

TABLEAU II

Déplacements chimiques (carbone-13) expérimentaux des deux isomères du méthyl-1 cyclohexanol (ref. T.M.S., méthode 2). Solvant CD_2Cl_2/CH_2Cl_2

Composé	Température	Déplacements chimiques expérimentaux C_1	C_2 C_6	C_3 C_5	C_4	CH_3
	293°K (échange rapide)	69,77	39,0	22,4	25,6	29,8
25 %	190°K (échange lent)	70,45	39,99	23,42	24,18	24,66
75 %		68,65	38,05	21,69	25,87	31,80
	différence Δδ entre les deux conformères.	1,80	1,94	1,73	−1,69	−7,14

(**) A basse température (T = 190 K) l'intégration (manuelle et électronique) des pics permet de connaître le pourcentage de chaque isomère en présence. Les données obtenues sont en bon accord avec celles obtenues par J. MOULINES, J. P. BATS et M. PETRAUD, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2971. lors de l'étude de la résonance du proton hydroxyle à basse température.

— *pour la méthode* 1 *b*, il faut être prudent lors du choix des modèles rigides lorsque l'on veut effectuer des différences d'effets sur les déplacements chimiques afin de déterminer la conformation ou la configuration d'un composé [le groupement tertiobutyle entraînant des déformations locales de structure (4) au niveau des carbones C_3, C_4, C_5];

— *seule la méthode expérimentale* permet de connaître avec assez de précision l'influence du groupe CH_3COH sur les carbones du cycle. Nous avons pu ainsi calculer les incréments caractéristiques des groupements CH_3 (eq)—C—OH (ax) et CH_3 (ax)—C—OH (eq). Ces valeurs ont été vérifiées pour le calcul des déplacements chimiques du *cis* méthyl-4 méthyl-1 cyclohexane-ol-1.

TABLEAU III

Déplacements chimiques expérimentaux et calculés du méthyl-4 méthyl-1 cyclohexane-ol-1 (cis).

Molécule		C_1	C_2	C_3	C_4
CH_3 … OH, CH_3	exp.	70,56	39,80	32,39	30,91
	cal.	70,05	39,99	32,32	29,88

On remarque une bonne concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

Nous espérons avoir ainsi démontré que l'étude par RMN du carbone-13 des déplacements chimiques d'un carbone quaternaire type C_1 (gémination hétérogène) est significative et peut être utilisée pour la détermination de la conformation d'un centre quaternaire que l'on rencontre dans la plupart des hydrates de carbone à chaîne ramifiée d'antibiotiques (5) ou de plantes (6).

(*) Séance du 12 décembre 1977.

(1) H. Booth, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, 5, 1969, p. 149.

(2) F. R. Jensen et C. H. Bushweller, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Academic Press, 1971, p. 140.

(3) (*a*) G. C. Levy et G. L. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley, Interscience, New York, 1972; (*b*) J. B. Stothers, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972; (*c*) D. K. Dalling et D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6612; (*d*) D. Roberts, F. J. Weigert, J. O. Kreschwitz et H. J. Reich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1338; (*e*) Y. Senda, J. Ishiyama et S. Imaizumi, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 1961; (*f*) M. F. Grenier-Loustalot, P. Iratcabal, A. Forchioni et F. Metras, *Org. Magn. Res.*, 8, n° 11, 1976, p. 544.

(4) A. Lectard, A. Lichanot, F. Metras, C. Hauw et J. Gaultier, *J. Molecular Structure*, 33, 1976, p. 113.

(5) S. H. Hanessian et T. Haskett, *The carbohydrates*, Academic Press, II A, 2e ed., 1970, p. 139; V. G. Overend, *Chem. Ind.*, 1963, p. 341; J. S. Brimacombe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10, 1971, p. 236.

(6) R. B. Duff, *Biochem. J.*, 94, 1965, p. 768.

Institut universitaire de Recherche scientifique, avenue Philippon, 64000 *Pau*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et détermination des enthalpies standard de formation du disulfate et de l'hydrogénosulfate de lithium.* Note (*) de **Pierre Devrainne** et **Serge Noël**, présentée par M. Fernand Gallais.

Le disulfate de lithium est préparé selon une méthode originale par réaction de l'anhydride sulfurique liquide sur le bromure de lithium solide. La détermination des enthalpies standard de formation de $Li_2S_2O_7$ et $LiHSO_4$ est réalisée à partir des mesures d'enthalpie de dissolution de ces composés. Les valeurs trouvées sont respectivement -1957 et -1138 kJ.mol^{-1}.

In the paper, the authors describe an original method of preparation of lithium disulphate by use of liquid sulphur trioxide and solid lithium bromide. The determinations of heats of formation of $Li_2S_2O_7$ *and* $LiHSO_4$ *are deduced from the measures of enthalpies of solution of these compounds. The values found are respectively* $-1,957$ *and* $-1,138$ kJ.mol^{-1}.

INTRODUCTION. — Des études précédentes [1] ont permis d'affirmer que la décomposition thermique de la plupart des hydrogénosulfates alcalins s'effectue en deux étapes successives. Par exemple, pour le sel de sodium, on peut isoler d'abord le terme disulfate suivant :

(I) $$2\,NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 + H_2O,$$

puis, si la température s'élève encore, on obtient la décomposition du disulfate

(II) $$Na_2S_2O_7 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_3.$$

Par contre, pour d'autres hydrogénosulfates, comme $Mn(HSO_4)_2$ [2], $Ba(HSO_4)_2$ [3], $Mg(HSO_4)_2$ [4], $Al(HSO_4)_3$ [5], les auteurs n'observent qu'une seule étape et l'on atteint directement le sulfate et l'acide sulfurique suivant :

(III) $$M(HSO_4)_2 \rightarrow MSO_4 + H_2SO_4.$$

Il nous a semblé intéressant de chercher s'il existait un élément pour lequel les deux mécanismes étaient susceptibles d'exister; or Lehman [6] signale les deux modes de décomposition pour l'élément lithium :

(IV) $$2\,LiHSO_4 \rightarrow Li_2S_2O_7 + H_2O,$$

suivie de

(V) $$Li_2S_2O_7 \rightarrow Li_2SO_4 + SO_3.$$

et d'autre part

(VI) $$2\,LiHSO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + H_2SO_4.$$

D'ailleurs, un travail plus récent [7] aboutit à la conclusion qu'il est impossible de trancher d'une façon nette en faveur de l'un des deux modes de décomposition.

A partir de ces propositions on pourrait logiquement déduire que la variation d'enthalpie libre de la réaction (IV) est voisine de celle de la réaction (VI) et c'est ce que nous nous proposons de déterminer par des mesures appropriées.

PRÉPARATION DE L'HYDROGÉNOSULFATE ET DU DISULFATE DE LITHIUM. — Pour ce faire, il fallait préparer l'hydrogénosulfate et le disulfate de lithium. Pour obtenir $LiHSO_4$ nous avons utilisé la méthode proposée par Lehman [6] qui convient bien si on utilise comme précipitant

le nitrométhane parfaitement anhydre. Pour obtenir du disulfate, il existait peu de procédés satisfaisants et nous avons donc utilisé une méthode originale : le bromure de lithium finement pulvérisé est introduit dans une ampoule contenant un excès d'anhydride sulfurique à température ambiante et cette ampoule est scellée; elle est ensuite placée dans un four maintenu à 70°C et l'ensemble est agité mécaniquement pendant 8 jours; le dégagement de brome est alors visible. Ensuite, l'ampoule est ouverte et le solide introduit dans un tube d'Allinh protégé de l'humidité extérieure pour être lavé par agitation magnétique dans l'anhydride sulfureux liquide afin d'éliminer complètement SO_3, suivant un procédé que nous avons mis au point [8]. Après dessiccation sous un courant d'azote sec, on aboutit quantitativement à $Li_2S_2O_7$ analytiquement pur. Il s'est probablement produit la réaction suivante :

(VII) $$3\ SO_3 + 2\ LiBr \rightarrow Br_2 + SO_2 + Li_2S_2O_7,$$

par analogie avec la réaction de Fioretti et Croatto [9] de l'anhydride sulfurique liquide sur le bromure de potassium qui conduit, elle, au trisulfate : en effet, le bromosulfate ne peut être obtenu qu'à basse température (−25°C) avec KBr dissous dans SO_2 liquide [10].

Détermination des enthalpies standard de dissolution de l'hydrogénosulfate et du disulfate de lithium. — La technique utilisée pour la mesure des enthalpies de dissolution est la calorimétrie différentielle à 25°C. L'utilisation de la chaîne de mesure suivante : sonde de platine 100 Ω — pont de mesure Knauer — pHmètre « Isis 20 000, Tacussel » imprimante « IMP 21 (Léanord) » permet de détecter des écarts de température de 5.10^{-4}°C entre les 2 réacteurs « Sovirel » de 250 ml constituant le calorimètre. Un dispositif de simulation électrique constitué par une sonde de platine alimentée par un générateur de tension stabilisée « Philips PE 4862/01 » plonge dans le vase de dissolution. La tension appliquée aux bornes de cette résistance et le courant la traversant sont notés au cours de l'expérience de simulation sur la solution résultant de la dissolution du sel.

L'échantillon utilisé (de l'ordre de 1 g) est introduit dans l'un des réacteurs contenant 200 ml d'eau et sa rapide mise en solution par agitation se traduit par un dégagement de chaleur, dans le cas des composés que nous envisageons. Comme le calorimètre n'est pas adiabatique, il est nécessaire de faire intervenir des corrections dues au transfert de chaleur vers le milieu extérieur pour pouvoir atteindre l'élévation réelle de température. La validité de celles-ci a été éprouvée en calculant l'élévation thermique corrigée provoquée par une simulation de puissance variable mais ou l'énergie électrique délivrée reste constante. Les rapports de l'énergie délivrée à l'élévation de température corrigée, pour des durées de simulation différentes, concordent à $\pm 2\ ^0/_{00}$.

Les valeurs des enthalpies de dissolution de $LiHSO_4$ et de $Li_2S_2O_7$, compte tenu des mesures effectuées, sont respectivement de $-33{,}5 \pm 0{,}8$ et de $-111{,}3 \pm 0{,}3$ kJ . mol^{-1}.

Détermination des enthalpies standard de formation de l'hydrogénosulfate et du disulfate de lithium. — Lors de la mise en solution de l'hydrogénosulfate de lithium, il se produit la réaction suivante :

(VIII) $$LiHSO_4 \rightarrow Li^+\ aq + HSO_4^-\ aq,$$

mais l'ion hydrogénosulfate possède un pK_A voisin de 1,9 et par conséquent, il est susceptible de donner lieu à des équilibres acido-basiques suivant :

(IX) $$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

et

(X) $$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+.$$

Pour la détermination de l'enthalpie standard de formation de nos composés, nous avons tenu compte de ces équilibres en déterminant le pH du milieu à l'aide de la relation

$$|H_3O^+|^2 + K_A |H_3O^+| + C_0 K_A = 0.$$

Cette valeur du pH introduite dans l'expression du pK_A de l'ion hydrogénosulfate permet d'atteindre les concentrations respectives en ions hydrogénosulfate et sulfate. Nous avons alors utilisé les enthalpies standard de formation des espèces formées dans le milieu ([11]) et avons abouti à l'enthalpie standard de formation de l'hydrogénosulfate de lithium soit

$$\Delta_f H^\circ (LiHSO_4, \text{cristall.}) = -1\,138 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Notons que si nous utilisons la méthode d'estimation des enthalpies normales de formation des sels d'oxacides proposée par Le Van ([12]), nous obtenons un résultat comparable puisqu'alors, $\Delta_f H^\circ_{LiHSO_4}$ serait $-1\,163$ kJ.mol^{-1}.

Lors de la mise en solution du disulfate de lithium, il se produit d'abord la dissociation du composé suivant :

(XI) $$Li_2S_2O_7 \rightarrow 2\,Li^+ + S_2O_7^{2-},$$

puis l'ion disulfate est lui-même décomposé suivant :

(XII) $$S_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2\,HSO_4^-,$$

évidemment, il faut aussi tenir compte de la dissociation partielle de l'ion hydrogénosulfate.

En utilisant le même mode de calcul que précédemment, nous aboutissons à l'enthalpie standard de formation de $Li_2S_2O_7$ qui est de $-1\,957$ kJ.mol^{-1}.

La méthode d'estimation de Le Van ([12]) conduit à $-1\,914$ kJ.mol^{-1} avec comme seule référence connue l'enthalpie standard de formation de $Na_2S_2O_7$ ([13]) qui vaut $-1\,906$ kJ.mol^{-1}.

Il n'est pas possible d'évaluer l'incertitude sur les valeurs d'enthalpie de formation des sels étudiés, les données bibliographiques à notre disposition ([11]) ne donnant ni l'incertitude sur l'enthalpie de formation des ions en solution aqueuse, ni celle sur la constante d'acidité.

(*) Séance du 31 octobre 1977.

([1]) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, 1966.
([2]) G. PALAVIT et S. NOËL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1040.
([3]) M. WARTEL, *Thèse d'État*, Lille, 1969.
([4]) A. B. ZDANOVSKU et G. A. MURAVEVA, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17, 1973, p. 764.
([5]) M. DRACHE, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1971.
([6]) K. ARNOLD et H. A. LEHMANN, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 354, 1967, p. 225.
([7]) V. G. VASILEV, V. S. MARKOV et O. N. UTKINA, *Z. Neorg. Khim.*, 20, (11), 1975, p. 2875.
([8]) M. WARTEL, S. NOËL et J. HEUBEL, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 181.
([9]) M. FIORETTI et U. CROATTO, *Gazz. Acad. Ital.*, 70, 1940, p. 850.
([10]) S. NOËL, M. WARTEL et J. HEUBEL, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 446.

([11]) D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, V. B. PARKER, I. HALOW, S. M. BAILEY et R. H. SCHUMAN, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Natl. Bur. Std. U.S. techn., note 270, 3, 1968.

([12]) M. LE VAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 579.

([13]) K. K. KELLEY, *U.S. Bur. Mines Bull.*, 406, 1937, p. 109.

P. D. : *Laboratoire de Chimie minérale II;*

S. N. : *Laboratoire de Chimie minérale I. Université des Sciences et Techniques de Lille,* B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

BIOCHIMIE ANALYTIQUE. — *Réalisation et étude d'une électrode à acétylcholinestérase immobilisée pour le dosage de l'acétylcholine.* Note (*) de **Canh Tran Minh, René Guyonnet** et **Jacques Beaux**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une électrode à acétylcholinestérase immobilisée a été réalisée pour le dosage de l'acétylcholine. La méthode de fixation de l'enzyme est décrite, et la réponse de l'électrode vis-à-vis des différentes concentrations en acétylcholine est donnée en fonction du pH et de la température.

An electrode using immobolized acetylcholinesterase has been constructed in order to measure the concentration of acetylcholine. Enzyme immobilization technique and electrode working curves were given as a function of pH *and temperature.*

La mesure de la concentration en acétylcholine d'une solution peut être réalisée par des méthodes manométrique, calorimétrique, spectro-fluorimétrique ou par pH_{stat} ([1]). La plupart de ces méthodes fait intervenir l'acétylcholinestérase (AChE) en solution aqueuse comme catalyseur enzymatique d'hydrolyse. Cette enzyme onéreuse est alors perdue après chaque réaction. L'emploi d'électrode à membrane liquide a aussi été proposé pour doser l'acétylcholine ([2]). Cette électrode présente l'inconvénient d'être sensible au produit de la réaction (choline) et l'enzyme n'est pas fixée au contact de l'électrode.

Nous nous sommes proposé d'immobiliser l'enzyme (AChE) à la surface active d'une électrode de verre constituant ainsi un capteur biologique de réalisation simple et rapide nécessitant un matériel réduit et permettant le dosage facile en continu des solutions d'acétylcholine.

La réaction d'hydrolyse de l'acétylcholine par l'AChE libère l'acide acétique selon l'équation.

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 + H_2O \xrightarrow{AChE} H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^{\ominus} + HO-CH_2-CH_2-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 + H^{\oplus}$$

Cette immobilisation au niveau de la tête de l'électrode de pH se fait par le moulage d'une membrane très fine sur laquelle l'enzyme est fixée par liaisons covalentes en utilisant comme support protéinique neutre l'albumine bovine et comme agent pontant le glutaraldéhyde ([3]).

1 mg d'acétylcholinestérase « Sigma » (235 UI) extrait de l'organe électrique « d'Electrophorus electricus » est dissous dans 20 µl d'albumine bovine à 17,5 % à pH 8,5. On ajoute 30 µl de glutaraldéhyde à 12,5 %, pH 8,5. La solution est homogénéisée. On immerge la tête active d'une électrode de pH combinée « Radiometer type GK 2320 C » dans la solution enzymatique. Avant la prise en masse, l'électrode est retirée et on laisse réticuler à l'air pendant 15 mn. Il se forme une fine membrane enzymatique adhérente à la tête de l'électrode, qu'on lave abondamment à l'eau distillée. L'électrode enzymatique ainsi formée est placée dans un tampon phosphate 0,01 M, pH 7 et conservée à 4°C pendant les périodes de non-fonctionnement. Elle est reliée à un pHmètre « Radiometer PHM 64 » ou à un enregistreur « Tacussel » équipé d'un tiroir électrométrique « Tved ». Les mesures sont

effectuées dans une cellule thermorégularisée de 20 ml. Pendant la mesure, les solutions sont homogénéisées à l'aide d'une agitation magnétique. En pratique le pH de la solution tampon phosphate 0,01 M est pris comme état de référence. En présence d'une solution d'acétylcholine préparée avec le même tampon et ajustée au même pH, le potentiel de l'électrode va atteindre une valeur quasi stationnaire au bout de 3 mn environ. La valeur du potentiel est notée et il est alors possible de passer immédiatement à une autre concentration en acétylcholine (*fig.* 1).

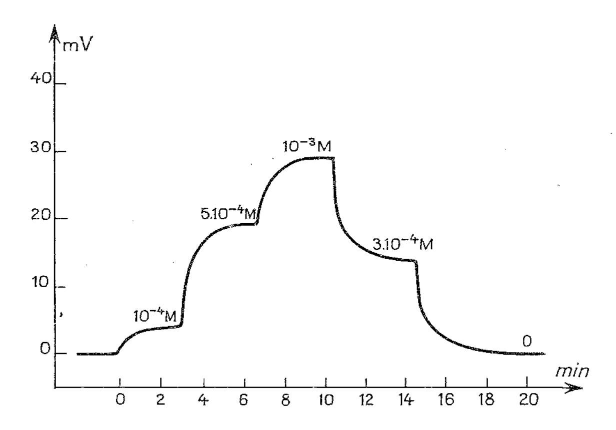


Fig. 1. — Réponse de l'électrode à acétylcholinestérase en fonction du temps pour différentes concentrations en acétylcholine (moles/l) à 25°C dans un tampon phosphate 0,01 M, pH = 8.

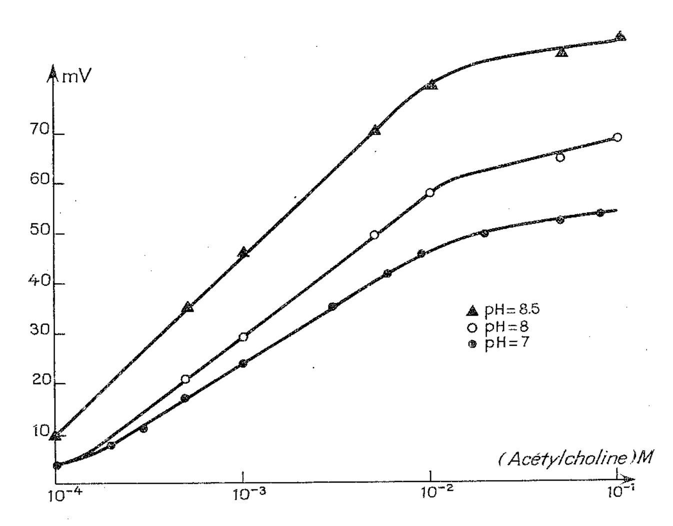


Fig. 2. — Variation du potentiel de l'électrode à acétylcholinestérase en fonction des concentrations (moles/l) d'acétylcholine pour différents pH du milieu tampon à 25°C.

Les essais de fonctionnement de cette électrode avec des solutions d'acétylcholine de concentrations variant de 10^{-5} à 10^{-1} M dans du tampon phosphate 0,01 M pour différents pH de base montrent que la différence de potentiel enregistrée à l'état quasi

stationnaire est pratiquement proportionnelle au logarithme de la concentration en acétylcholine dans le domaine des concentrations situé entre 10^{-4} et 10^{-2} M (*fig.* 2). De part et d'autre de cette région la courbe présente un plateau. La variation du pH externe de la solution, pour un volume réactionnel de 20 ml est négligeable. Toute la réaction se produit à l'intérieur de la membrane enzymatique. La mesure très locale du pH est prise à l'interface de la couche active fixée et de la membrane de verre de l'électrode. Sa valeur est régie par les équations de diffusion-réaction ([4]) qui fixent également les limites de détection.

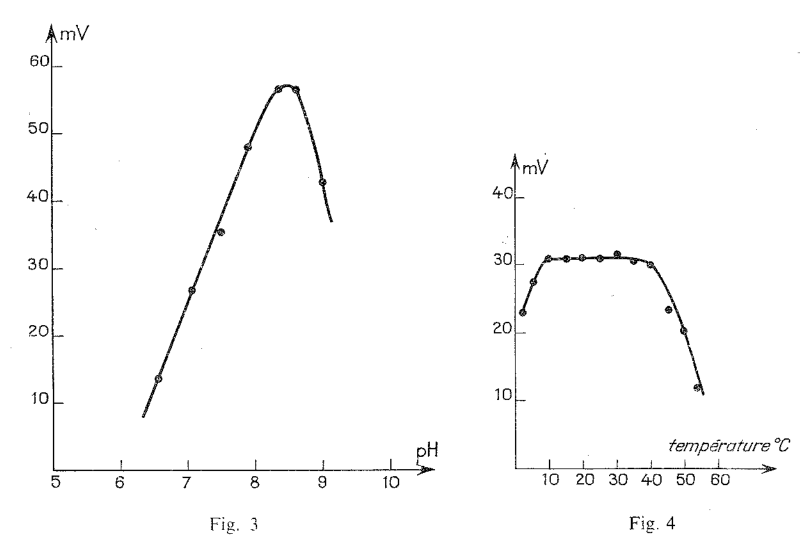


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation du potentiel de l'électrode à acétylcholinestérase en fonction du pH du milieu tampon pour une concentration de substrat de 10^{-2} M à 25°C.

Fig. 4. — Réponse de l'électrode à acétylcholinestérase en fonction de la température pour une concentrationn d'acétylcholine de 10^{-2} M et un pH de la solution tampon de 7.

L'étude en fonction du pH de la solution a montré que la sensibilité du capteur est optimale dans un domaine de pH compris entre 8,3 et 8,6 (*fig.* 3). Une étude est en cours pour calculer l'évolution des profils de concentration des produits en fonction du gradient de pH dans la couche active.

Les mesures effectuées en faisant varier la température du milieu réactionnel (*fig.* 4) montrent que la réponse du capteur est peu affectée par des variations comprises entre 10 et 40°C. Au-delà de 40°C il y a diminution partielle de l'activité enzymatique.

Après 2 mois de fonctionnement avec diverses concentrations en acétylcholine à une température de 25°C et conservée à 4°C pendant les périodes de repos, l'électrode à acétylcholinestérase a montré une baisse d'activité inférieure à 10 %. Elle constitue un capteur biologique particulièrement stable. Son application possible à la détection et au dosage des inhibiteurs de l'acétylcholinestérase fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 21 novembre 1977.

(1) G. G. GUILBAULT, *Handbook of Enzymatic Methods of Analysis*, Marcel Dekker, New York, 1976.
(2) G. BAUM, *Anal. Letters*, 3, (3), 1970, p. 105.
(3) C. TRAN MINH, E. SELEGNY et G. BROUN, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 309.
(4) C. TRAN MINH, *Thèse*, Rouen, 1971.

Groupe de Chimie physique des Solutions, Centre de Chimie physique,
École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158, *cours Fauriel*, 42023 *Saint-Étienne Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Schéma réactionnel, catalyse et oscillations chimiques.*

Note (*) de **Claude Hyver**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les exemples donnés ci-dessous montrent qu'il existe des systèmes qui ne présentent ni réactions autocatalytiques, ni réactions de catalyse croisée, ni réactions enzymatiques ou catalysées, et qui cependant oscillent.

Examples are given which show that some systems without autocatalysis, cross-catalysis, or even catalysis may exhibit undamped oscillations.

1. Depuis Lotka (1), Volterra (2), Spangler et Snell (3), Higgins et coll. (4), il est couramment admis qu'un système chimique ne peut osciller librement que s'il contient des réactions autocatalytiques [(1), (2)], de catalyse croisée (3) (cross catalytic), ou enzymatiques (4).

Cependant, il peut exister, comme nous allons le montrer, des systèmes qui ne présentent *aucune* réaction du type précédent et qui cependant peuvent osciller.

2. Soit le modèle suivant :

(1) $$K_1 \rightarrow A_1 \xrightarrow{1} A_2 \xrightarrow{1} \ldots A_{n-1} \xrightarrow{1} A_n,$$

(2) $$A_n + B \xrightarrow{\beta} C + E,$$

(3) $$K \rightarrow B \xrightarrow{f} \ldots,$$

(4) $$A_1 + E \xrightarrow{u_1} \ldots,$$

(5) $$A_1 + C \xrightarrow{u_2} \ldots,$$

(6) $$\mu \rightarrow D,$$

(7) $$D + C \xrightarrow{\alpha_1} \ldots$$

(8) $$D + E \xrightarrow{\alpha_2} \ldots$$

K_1, K, μ sont les apports de matières sur A_1, B et D.

Les constantes de vitesse $A_i \xrightarrow{k} A_{i+1}$ sont prises, par souci de simplification, égales à l'unité.

L'étude analytique du système d'équations différentielles linéarisé autour du point singulier encourage à penser qu'il peut y avoir un cycle limite local stable.

Elle est effectuée ci-dessous dans le cas symétrique ($\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, $u_1 = u_2 = u$) et moyennant certaines hypothèses qui conduiront à des formules compactes aisément discutables.

3. POINTS SINGULIERS. — Le calcul du ou des points singuliers s'effectue facilement et conduit aux formules suivantes :

$$A_1 = A_2 = \ldots = A_{n-1} = \frac{1}{3}(K_1 + \mu),$$

$$A_n = \frac{f}{\beta} \frac{(K_1 + \mu)}{3K - (K_1 + \mu)},$$

$$B = \frac{3K - (K_1 + \mu)}{3f}, \qquad D = \frac{u\mu(K_1 + \mu)}{\alpha(2K_1 - \mu)},$$

$$C = E = \frac{1}{2u} \frac{2K_1 - \mu}{K_1 + \mu}.$$

Il y a un point singulier et un seul à condition que

$$3K > K_1 + \mu,$$

$$2K_1 > \mu.$$

C'est donc en respectant ces deux inégalités que l'on effectuera la linéarisation autour du point singulier.

4. ÉTUDE DES VALEURS PROPRES DU SYSTÈME LINÉARISÉ. — L'équation caractéristique est de degré $n+4$, lourde d'écriture et de discussion malaisée. Il se simplifie beaucoup lorsque l'on pose

$$\frac{\alpha}{\mu} \to \infty \qquad \text{et} \qquad K, f \to \infty$$

tout en maintenant le rapport $\beta K/f = v = \text{Cte}$. Alors :

$$\lambda = -\frac{2u(K_1 + \mu)^2}{3(2K_1 - \mu)},$$

et

(1) $$(\lambda + 1)^{n-2}(\lambda + v)[\lambda^2 + \lambda(a+b) + a] + 2av = 0,$$

avec $K_1 u = ab$ et $\mu u = a(3-b)$.

Dans le cas limite où $v = a = b = 1$ la deuxième équation prend la forme très simple suivante :

$$(\lambda + 1)^{n+1} + 2 = 0,$$

qui se résout immédiatement à l'aide de la formule de Moivre :

$$\lambda = -1 + 2^{1/n+1}\left[\cos\frac{(2k+1)\pi}{(n+1)} + i\sin\frac{(2k+1)\pi}{(n+1)}\right].$$

Il y aura valeur propre complexe à partie réelle positive si

$$2^{1/n+1}\cos\frac{\pi}{n+1} > 1 \qquad \text{où} \quad n \geqq 7.$$

Un nombre minimal d'éléments dans la chaîne linéaire est donc nécessaire pour permettre l'oscillation.

5. Pour des valeurs finies, mais grandes, de α, K, f, l'existence du cycle limite doit être assurée. A titre d'exemple, pour le cas $K_1=1$, $K=60$, $\mu=1$, $f=60$, $\beta=1$, $\alpha_1=\alpha_2=50$, $u_1=u_2=1$, la résolution de l'équation caractéristique conduit à la paire de valeurs propres

$$\lambda=+8{,}6\,.\,10^{-4}\pm i\,3{,}26\,.\,10^{-1},$$

de partie réelle positive, indice d'un cycle limite.

La stabilité de ce cycle limite se confirme par calcul numérique direct de l'évolution des variables. Le système peut osciller aussi bien dans des cas symétriques ($\alpha_1=\alpha_2$, $u_1=u_2$) (*fig.* 1) que dans des cas non symétriques ($\alpha_1=\alpha_2$, $u_1=u_2$) (*fig.* 2).

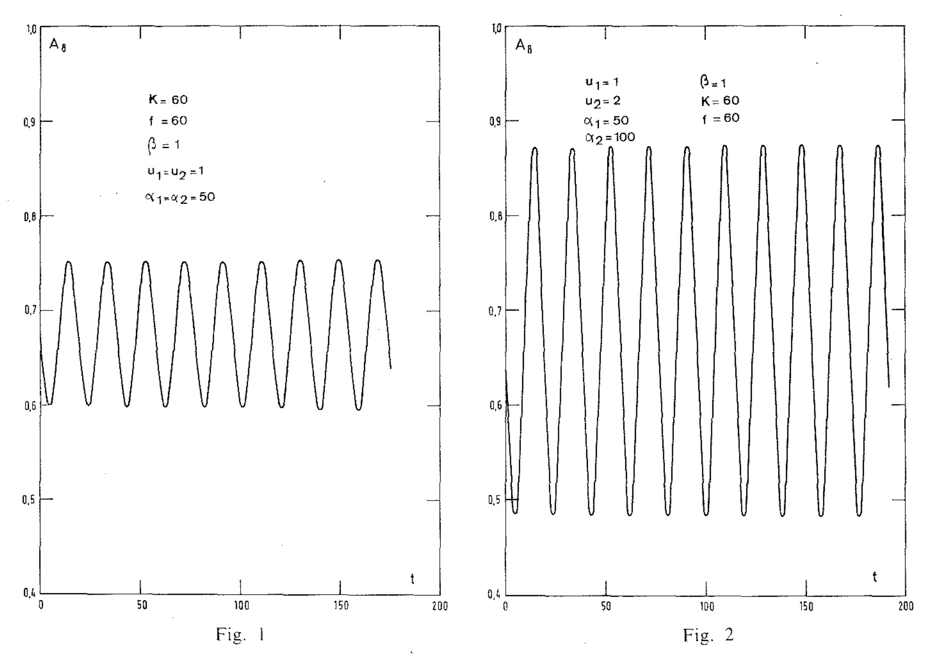


Fig. 1 Fig. 2

6. Mieux encore, la symétrie topologique que recèle le modèle précédent (la permutation de C et E n'entraîne pas le changement du schéma réactionnel) peut être brisée.

En effet, posons (cas $n=8$) :

$$K_1 \to A_1 \underset{k-1}{\overset{k_1}{\leftrightarrows}} A'_1 \overset{1}{\to} A_2 \overset{1}{\to} \ldots \overset{1}{\to} A_8,$$

$$A_8+B \overset{\beta}{\to} C+E,$$

$$K \to B \overset{f}{\to},$$

$$A_1+E \overset{u_1}{\to} \ldots, \qquad A'_1+C \overset{u_2}{\to} \ldots$$

$$\mu \to D,$$

$$D+C \overset{\alpha_1}{\to} \ldots, \qquad D+E \overset{\alpha_2}{\to} \ldots$$

Lorsque k_1 et $k-1$ sont très grands et égaux l'approximation de l'état stationnaire faite seulement sur l'équation $A_1 \leftrightarrows A'_1$ conduit à écrire que $A'_1 = A_1$ de sorte que l'on retrouve le cas précédent; si k_1 est différent de $k-1$ et pas trop petit, les conclusions doivent rester inchangées : la figure 3 le prouve.

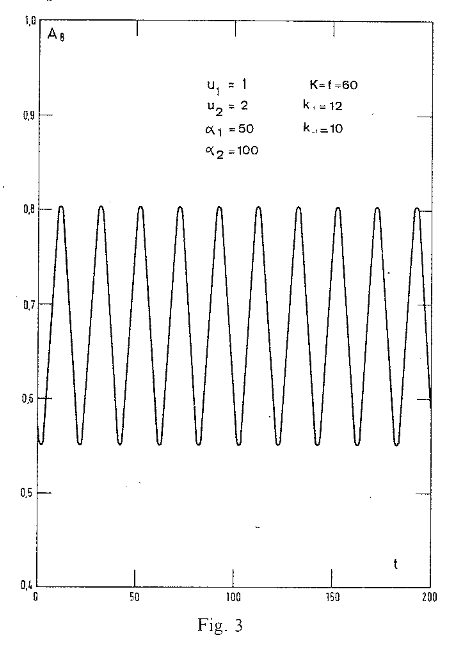


Fig. 3

Il existe donc des systèmes qui ne contiennent aucune réaction catalysée (*a fortiori* autocatalysée ou de catalyse croisée) et qui peuvent osciller.

Il ne paraît plus très intéressant de proposer de nouveaux schémas réactionnels lorsque ceux-ci ne modifient pas les concepts habituellement acceptés. Par contre, un système capable de remettre en cause des notions souvent mal établies et acceptées sans discussion approfondie paraît efficace. C'est l'objectif qui a été poursuivi ici.

Indépendamment de son intérêt théorique, un tel modèle pourrait permettre de susciter une interrogation sur les processus de polymérisation et de nucléation étudiés intensivement à l'heure actuelle.

M. A. Pacault a bien voulu porter de l'intérêt à ce travail et nous a aidé de ses suggestions.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) A. J. LOTKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 1595-1599.

(2) V. VOLTERRA, *Leçons sur la théorie mathématique de la lutte pour la vie*, Gauthier-Villars, Paris, 1930.

(3) R. A. SPANGLER et F. M. SNELL, *Nature*, 191, 1961, p. 457-458.

(4) J. HIGGINS, R. FRENKEL, E. HULME, A. LUCAS et G. RANGAZAS, *Biological and Biochemical Oscillators*, Academic Press, New York and London, 1973.

Département de Biologie (G.E.E.R.S.M.),
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Bât. 28, B.P. n° 2, 91190 *Gif-sur-Yvette*.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Détection et rôle des radicaux hydroxyle et perhydroxyle dans la décomposition hétérogène du peroxyde d'hydrogène.* Note (*) de **Michel Carlier, Krikor Sahetchian** et **Louis-René Sochet,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les radicaux hydroxyle et perhydroxyle, issus de la décomposition hétérogène du peroxyde d'hydrogène et congelés dans une matrice à 77 K, ont été mis en évidence par résonance paramagnétique électronique. Les radicaux perhydroxyle résultent d'une réaction en phase gazeuse entre le peroxyde et les radicaux hydroxyle provenant de la décomposition sur la paroi du peroxyde.

The heterogeneous decomposition of hydrogen peroxide has been studied between 60 *and* 350°C *by flowing a* H_2O_2-H_2O-N_2 *mixture in a tube filled with small balls coated with* KCl, *at different pressures* (P = 5-10 Torr *or* P = 0.1-0.3 Torr) *and with a contact time close to* 2×10^{-3} s. *Under different conditions of* H_2O_2 *concentration, the* $OH^{\cdot}$ *and* $HO_2^{\cdot}$ *radicals have been detected by* ESR *by freezing them at* 77 K *from the gas phase. The variation of* $HO_2^{\cdot}$ *concentration against* H_2O_2 *has been established. The* $HO_2^{\cdot}$ *radicals come from a gas phase reaction between* H_2O_2 *and* $OH^{\cdot}$ *radicals, which are produced by the decomposition of* H_2O_2 *at the walls.*

Depuis quelques années un certain nombre de faits expérimentaux ont montré que dans les réactions d'oxydation des substances organiques en phase gazeuse, la décomposition hétérogène de produits moléculaires instables pouvait conduire à une initiation hétérogène par formation de radicaux libres. Ainsi en étudiant en fonction de la température, la destruction sur diverses surfaces des radicaux perhydroxyle issus de l'oxydation du formaldéhyde, Vardanian, Sa(het)chian et Nalbandian [1] mentionnent, à partir d'une certaine température, un accroissement de la concentration des radicaux perhydroxyle. Ils suggèrent que le phénomène peut être lié à la décomposition hétérogène des peroxydes conduisant au radical hydroxyle et à une réaction ultérieure de celui-ci avec le formaldéhyde et le peroxyde d'hydrogène présents dans le milieu. Par une technique similaire, Oganessian, Vardanian et Nalbandian [2] montrent que le peracide formé dans l'oxydation de l'acétaldéhyde se décompose de façon hétérogène en engendrant des radicaux peroxyle. De même, dans une étude sur l'oxydation du méthane, Carlier et Sochet [3] observent en utilisant une sonde traitée à l'eau chaude une modification importante de la nature du spectre de résonance paramagnétique électronique (RPE) et une augmentation de la concentration globale des radicaux qu'ils interprètent également par une décomposition hétérogène d'un composé moléculaire de nature peroxydique.

Des études plus approfondies ont été réalisées à partir d'hydroperoxydes organiques de synthèse [4] et tout récemment un premier travail montrant la formation de radicaux perhydroxyle a été publié dans le cas du peroxyde d'hydrogène [5].

Le but de cette Note est de présenter nos résultats sur la formation des radicaux hydroxyle et perhydroxyle que nous avons mis en évidence dans la décomposition hétérogène du peroxyde d'hydrogène.

I. Dispositif expérimental (*fig.* 1 *a*, *b*, *c*). — Deux dispositifs ont été utilisés. Dans le premier (*fig.* 1 *a*, *b*) la décomposition est réalisée à des pressions (P) comprises entre 5 et 10 Torr, par passage d'un mélange gazeux (M) dans un tube de diamètre 11 mm comportant un lit de 93 billes (diamètre 2 mm) en verre pyrex recouvert de KCl. La température T est mesurée par un thermocouple (T.C) chromel-alumel gainé de verre. Une faible partie (1 p. cent environ) du mélange gazeux est extraite par une microfuite sous faible pression ($p \simeq 0,1$ à 0,3 Torr) puis congelée dans une matrice de CO_2 sur un doigt froid (77 K) situé au centre

d'une cavité double rectangulaire RPE. Dans le second dispositif (*fig.* 1 *a, c*) la décomposition est réalisée à plus faible pression ($p \simeq 0{,}1$ à 0,3 Torr) directement dans le compartiment basse pression et sur un nombre de billes beaucoup plus faible. Le mélange gazeux (M) est obtenu soit à partir de la phase vapeur d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 30 p. cent (*fig.* 1 *b*) soit par écoulement contrôlé et évaporation totale d'une solution aqueuse à 30 ou 3,3 p. cent dans un courant d'azote (*fig.* 1 *b, c*). La richesse en peroxyde du mélange est déterminée par iodométrie. La réaction est suivie son élévation de température (ΔT), la consommation du peroxyde, la cinétique d'accumulation des radicaux sur le doigt froid et éventuellement par la formation d'oxygène à partir du spectre RPE de l'oxygène en phase gazeuse.

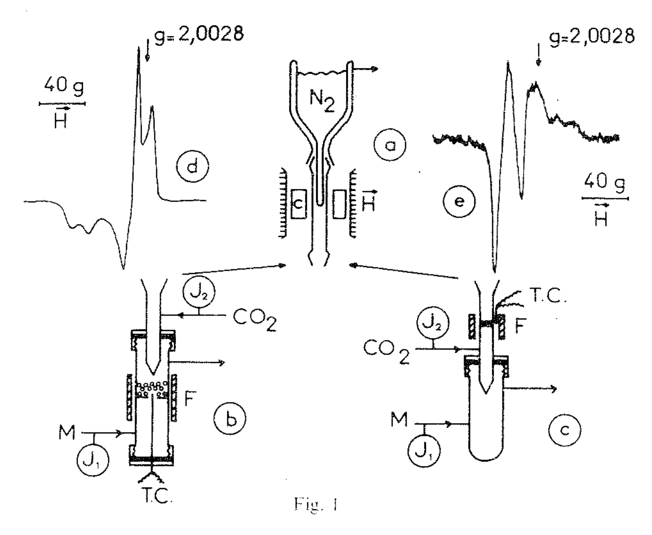


Fig. 1

II. Résultats et discussion. — Dans une première série d'expériences réalisées avec un mélange 1 H_2O_2-4,4 H_2O-3 N_2, sous une pression P = 7 Torr et pour un temps de contact (δ) voisin de 2.10^{-3}.s, nous constatons déjà à 60°C l'existence de radicaux perhydroxyle $HO_2^{\cdot}$ (*fig.* 1 *d*) dont la concentration augmente jusqu'à 200°C sans consommation apparente du peroxyde et avec une énergie d'activation voisine de 15 kcal/mole. La décomposition du peroxyde ne devient mesurable que vers 230°C ; elle est associée à la formation d'oxygène et à une légère augmentation de température. A 190°C dans les mêmes conditions de pression et de temps de contact, nous constatons en faisant varier la concentration du peroxyde, une évolution non linéaire de la concentration des radicaux $HO_2^{\cdot}$ (*fig.* 2 *a*). Celle-ci, relativement importante, atteint une valeur voisine de 4.10^{-9} mole.l^{-1} pour une concentration en peroxyde $(H_2O_2) = 3.10^{-5}$ mole.l^{-1}

Par contre dans des conditions similaires mais sans bille, donc pour un rapport surface/volume beaucoup plus faible cette concentration est environ 30 fois plus faible. A pression plus élevée P = 10 Torr et pour une fraction molaire plus importante en peroxyde nous avons constaté une réactivité beaucoup plus importante en mesurant par exemple vers 250°C des élévations de température voisines de 70°C.

Ces expériences indiquent clairement que la décomposition hétérogène du peroxyde d'hydrogène engendre des radicaux libres. Cependant il y a lieu de savoir si les radicaux

$HO_2^{\cdot}$ observés sont formés sur la paroi comme indiqué dans (5) ou proviennent d'une réaction ultérieure en phase homogène de radicaux hydroxyle $OH^{\cdot}$ (formés sur la paroi) avec le peroxyde selon la réaction $OH^{\cdot} + H_2O_2 \xrightarrow{3} HO_2^{\cdot} + H_2O$.

Dans le but d'élucider cette question, nous avons utilisé dans une seconde série d'expériences, de faibles concentrations en peroxyde afin de limiter l'importance de la réaction 3 et ainsi d'augmenter la durée de vie des radicaux hydroxyle. En opérant à partir de la phase vapeur (1 H_2O_2-99 H_2O) d'une solution de peroxyde à 30 p. cent sous une pression de 5 Torr dans le dispositif expérimental précédent (*fig.* 1 *a, b*) nous avons remarqué dès 260°C une modification importante du spectre RPE. De même avec un mélange 1 H_2O_2-56 H_2O-63 N_2 sous faible pression (0,2 Torr), nous avons observé à l'aide du dispositif représenté sur la figure

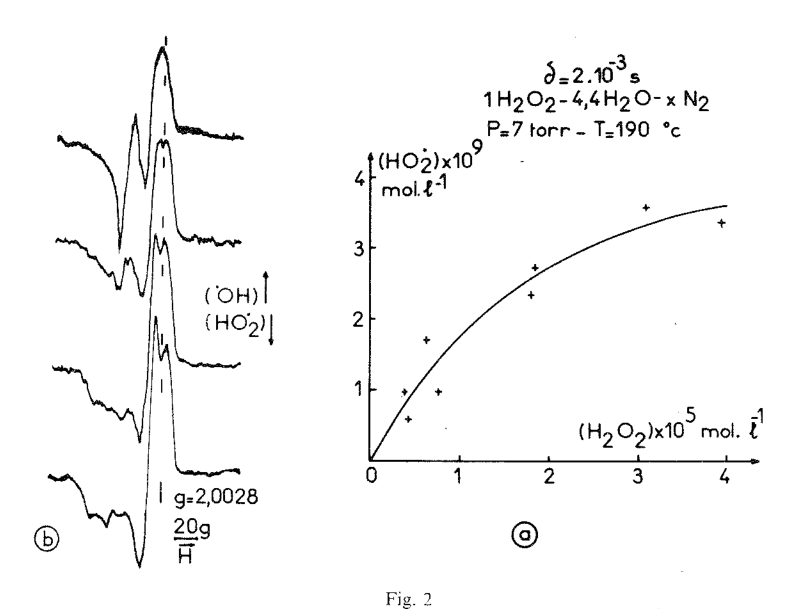


Fig. 2

(1 *a, c*), dans les conditions les plus favorables (T = 329°C) un spectre (*fig.* 1 *e*) tout à fait différent de celui du radical $HO_2^{\cdot}$ (*fig.* 1 *d*). Obtenu pour la première fois à partir de la congélation d'une phase gazeuse, nous attribuons ce spectre en grande partie aux radicaux hydroxyle $^{\cdot}OH$. Il s'apparente par ailleurs au spectre engendré par irradiation *in situ* à 77 K d'une matrice contenant du peroxyde d'hydrogène et attribué également aux radicaux $^{\cdot}OH$ (6). Il est possible de passer progressivement de l'un des spectres à l'autre (*fig.* 2 *b*) par variation de la pression ou de la température, c'est-à-dire en diminuant la concentration initiale ou instantanée du peroxyde dans le système. D'autre part une estimation montre que dans nos conditions opératoires, au-dessous de 400°C, la concentration des radicaux $^{\cdot}OH$ susceptibles de se former en phase homogène est tout à fait négligeable.

Il semble donc nécessaire de compléter le mécanisme de décomposition hétérogène du peroxyde d'hydrogène (7) :

$$H_2O_2 + \Sigma \xrightarrow{1} H_2O + 1/2\,O_2 + \Sigma.$$

par les étapes suivantes :

$$H_2O_2+\Sigma \xrightarrow{2} 2\,OH^{\bullet}+\Sigma,$$

$$OH^{\bullet}+H_2O_2 \xrightarrow{3} H_2O+HO_2^{\bullet},$$

$$HO_2^{\bullet}+HO_2^{\bullet} \xrightarrow{4} H_2O_2+O_2,$$

$$OH^{\bullet}+\Sigma \xrightarrow{5} \text{rupture},$$

$$HO_2^{\bullet}+\Sigma \xrightarrow{6} \text{rupture}.$$

Ce mécanisme rend compte à la fois des espèces radicalaires observées et de la variation de la concentration des radicaux $HO_2^{\bullet}$ en fonction de celle du peroxyde d'hydrogène. Une étude est actuellement en cours afin, d'une part, de préciser l'importance des étapes 2 à 6 et d'autre part, de tester l'incidence d'une décomposition hétérogène de ce type dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) I. A. Vardanian, G. A. Sa(het)chian et A. B. Nalbandian, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 193, 1970, p. 123.

(2) E. A. Oganesian, I. A. Vardanian et A. B. Nalbandian, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 212, 1973, p. 406.

(3) M. Carlier et L. R. Sochet, *J. Chem. Research* (S), 1977, 134-135-(M) 1977, p. 1632-1652.

(4) G. O. Bakdasarian, I. A. Vardanian et A. B. Nalbandian, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 224, 1975, p. 359.

(5) L. G. Grigorian et A. B. Nalbandian, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 235, 1977, p. 381.

(6) J. Kroh, B. C. Green et J. W. T. Spinks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2201.

(7) P. A. Giguère, *Peroxyde d'hydrogène et polyoxydes d'hydrogène*. in *Compléments au nouveau traité de chimie minérale*, P. Pascal, éd., Masson, Paris, IV, 1975.

Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, Centre de Spectrochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq*.

CATALYSE. — *Activité intrinsèque de catalyseurs de nickel dans la réaction d'hydrogénolyse de l'éthane.* — Note (*) de **Guy-Antonin Martin** et **Jean-Alain Dalmon,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'hydrogénolyse de C_2H_6, étudiée sur des catalyseurs de morphologie définie, est sensible à la structure superficielle de Ni. L'activité intrinsèque dépend non pas tant de la taille des grains de Ni, mais de la présence de plans (111) qui ont une activité hydrogénolysante plus faible. Ces plans peuvent être obtenus soit par chémoépitaxie, soit par réduction à température élevée.

C_2H_6 *hydrogenolysis was studied on* Ni *catalysts with well-defined morphological properties: unsupported powders,* Ni-SiO_2 *with* Ni *particle diameters spanning in the* 2.5-17.5 *range, and reduced antigorite which consists of metallic crystallites with* (111) *planes at the surface. From this study, it can be concluded that this reaction is structure sensitive. However the intrinsic activity (per metallic unit area) does not depend directly upon* Ni *particle sizes, but rather upon the presence of* (111) *planes on the* Ni *surface, which were shown to be less active in hydrogenolysis. These surface planes can be obtained either by chemoepitaxy (reduced antigorite) or by reduction of catalysts at high temperatures* (1,200 K).

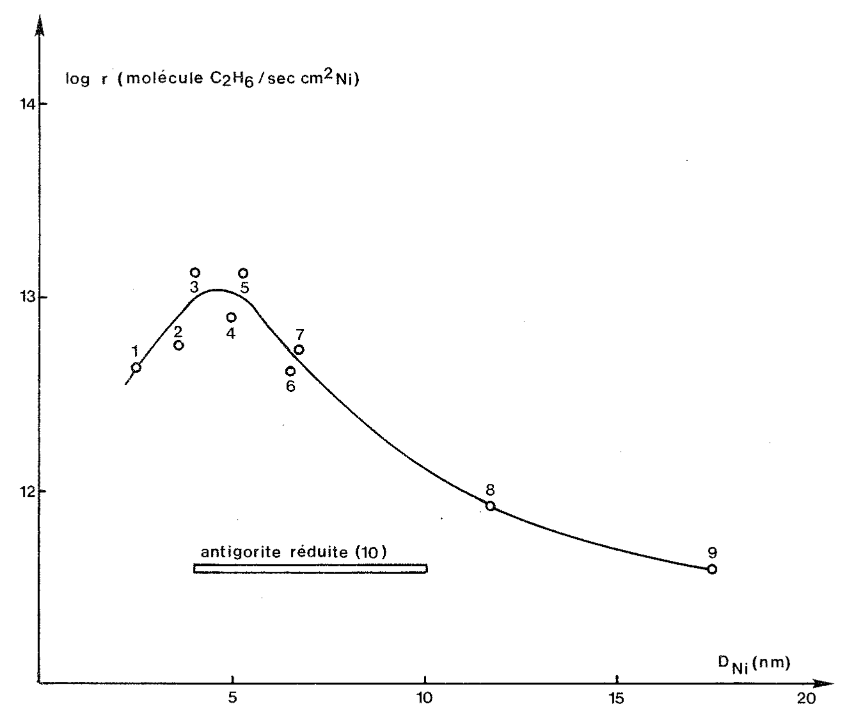
Les données bibliographiques concernant la sensibilité à la structure superficielle du Ni de la réaction d'hydrogénolyse de l'éthane ($C_2H_6 + H_2 = 2\ CH_4$) sont apparemment contradictoires. Carter et coll. ([1]) ont en effet montré que l'activité intrinsèque (par unité d'aire métallique) décroît d'un facteur 20 lorsque la taille des grains de Ni croît de 2,9 à 8,8 nm. Par contre Ryndin et coll. ([2]) n'ont observé aucune variation de cette activité avec la dispersion pour des grains dont la dimension est comprise entre 1,5 et 7,7 nm. Toutefois, un certain nombre de critiques peuvent être formulées sur les méthodes utilisées pour estimer ces dimensions : dans le premier cas, c'est l'élargissement des raies de diffraction des rayons X qui est mis à profit; or cette technique permet d'atteindre la taille des cristallites, qui peut être inférieure à celle du grain lorsque celui-ci est polycristallin ([3]). Dans le second travail, la dispersion est calculée d'après le volume d'oxygène absorbé, et l'on sait que la stœchiométrie O/Ni_s peut varier dans un rapport de 1 à 4 selon la morphologie du catalyseur ([4]). Néanmoins, nous ne pensons pas que ces réserves sur les techniques puissent modifier fondamentalement les conclusions de ces travaux.

Devant cette situation complexe, il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude de l'hydrogénolyse sur un grand nombre de catalyseurs à base de Ni de provenance diverse, et dont la morphologie est mieux connue; ce sont les premiers résultats que nous rapportons dans cette Note.

Les principales caractéristiques des échantillons étudiés sont résumées dans le tableau. Certaines ont été décrites dans des travaux antérieurs [([4])-([7])]. Les échantillons 1-9 ont été obtenus par réduction à diverses températures de précurseurs dont la charge métallique varie de 4,5 à 23 p. cent et qui ont été préparés par addition d'une silice « Aérosil Degussa » à une solution de nitrate de Ni hexamine de concentration variable. L'échantillon 10 a pour précurseur un silicate basique de Ni (antigorite) et l'échantillon 11 un hydroxyde non supporté préparé en ajoutant NH_4OH à une solution de Ni $(NO_3)_2$. Avant réduction, les échantillons 1, 10 et 11 subissent un traitement thermique sous vide à respectivement 800, 970 et 570 K.

Les degrés de réduction calculés par mesure de l'aimantation à saturation sont voisins de l'unité sauf pour l'échantillon 2 qui n'est réduit qu'à 50 p. cent. Les dimensions moyennes des échantillons 1-9 sont calculées par méthodes magnétiques. Dans un précédent article, nous avons montré que les résultats ainsi obtenus sont en bon accord avec ceux tirés

de la mesure du volume d'hydrogène chimisorbé [5]. Les grains de Ni de l'échantillon 10 se présentent sous forme de parallélépipèdes dont les dimensions sont comprises entre 4 et 10 nm [6]. La surface des grains de Ni de cet échantillon est constituée de plans cristallographiques (111), vraisemblablement par suite d'une croissante chémoépitaxique du Ni lors de la réduction [7]. L'échantillon 11 possède une surface BET de 9,3 m^2/g, à laquelle correspond un diamètre de sphère équivalente de 72 nm. Nous avons également fait figurer dans le tableau l'échantillon 12 préparé par Sinfelt et coll. [9] de surface 1 m^2/g.



Variations de l'activité intrinsèque du Ni
en fonction des dimensions des grains de Ni des échantillons 1 à 10.

La vitesse de réaction a été mesurée à 507 K dans un réacteur dynamique différentiel avec des taux de transformation inférieurs à 0,01. Le réactif gazeux est constitué par un mélange de 150 T d'hydrogène, 25 T d'éthane et 590 T d'hélium, et a un débit de 9 l/h. Les variations de la vitesse intrinsèque avec la dimension des grains sont représentées sur la figure, et indiquent clairement que la réaction d'hydrogénolyse est sensible à la structure de la surface du Ni : il existe un rapport de 1 à 30 entre les activités extrêmes. Toutefois, il ne semble pas que la vitesse intrinsèque soit une fonction biunivoque de la taille des grains de Ni, puisque, à taille équivalente, l'activité de l'antigorite réduite est dix fois plus faible que celle des autres catalyseurs Ni-SiO_2. Cette observation indique que l'activité des plans (111) qui sont présents sur la plus grande partie de la surface des grains métalliques de ce catalyseur, est vraisemblablement plus faible que celle des autres plans cristallographiques. Cette hypothèse est en bon accord avec certains résultats récents obtenus au laboratoire pour l'hydrogénolyse d'un autre hydrocarbure, le cyclopentane, sur des mono-

cristaux de Ni ([8]). La faible activité observée pour l'échantillon 10 obtenu par réduction à température élevée peut également s'expliquer par la présence de plans cristallographiques (111) à la surface des grains de Ni. Ces plans sont en effet les plans thermodynamiquement les plus stables, et ont d'autant plus de chance de se former que la température de réduction est plus élevée. L'apparence bien facettée de grains de Ni examinés au microscope électronique est en accord avec cette hypothèse.

TABLEAU

Caractéristique morphologique des divers catalyseurs étudiés

N°	Ascendant	Charge en Ni (p. cent)	Température de réduction (K)	Degré réduction (p. cent)	D_{Ni} (nm)
1.........	$Ni(OH)_2$-SiO_2	4,5	800	1,06	2,5
2.........	$Ni(OH)_2$-SiO_2	4,5	910	1,06	3,65
3.........	$Ni(OH)_2$-SiO_2	11	730	0,5	4,0
4.........	$Ni(OH)_2$-SiO_2	11	900	1,05	5,0
5.........	$Ni(OH)_2$-SiO_2	11	920	1,05	5,3
6.........	$Ni(OH)_2$-SiO_2	11	1 070	1,05	6,5
7.........	$Ni(OH)_2$-SiO_2	23	960	1,02	6,7
8.........	$Ni(OH)_2$-SiO_2	23	1 120	1,02	1,17
9.........	$Ni(OH)_2$-SiO_2	23	1 200	1,00	17,5
10.........	$Ni(OHSi_2O_5)_2$ (Ni with two $OHSi_2O_5$)	42	970	1,0	4-10
11.........	$Ni(OH)_2$	98	573	1,00	72
12.........	Carbonate Ni		Réf. 9		670

Il est à noter que les échantillons Ni-SiO_2 qui sont préparés à plus faibles températures ont une activité qui varie assez peu avec le degré de dispersion (rapport de 1 à 3). Les échantillons partiellement réduits ou non supportés préparés par Sinfelt et coll. ([9]) et nous-mêmes, ont une activité comparable (1 et $0{,}4.10^{13}$ molécules/s.cm^2 respectivement dans les deux derniers cas). Ces résultats permettent de comprendre les contradictions apparentes des données bibliographiques. Les expériences de Rhyndin et coll. ([2]) qui suggèrent que la réaction pourrait être insensible à la structure du Ni, ont été conduites sur des catalyseurs préparés à basse température ($T < 700$ K) à partir de composés de Ni et de supports divers, et de charges métalliques variables, alors que celles décrites par Carter et coll. ([1]) l'ont été sur un échantillon dont on a fait décroître le taux de dispersion par des réductions à des températures croissantes.

En conclusion. — L'hydrogénolyse de l'éthane est une réaction sensible à la structure superficielle du Ni; les plans cristallographiques (111) que l'on peut faire apparaître par chémoépitaxie ou réduction à haute température ont une activité relative nettement plus faible que l'ensemble des autres plans cristallographiques. Comme l'arrangement des atomes superficiels peut dépendre de nombreux facteurs (prétraitement, frittage...), la taille des cristallites seule n'est pas un paramètre suffisant pour décrire la relation entre la structure superficielle d'un catalyseur métallique et l'activité.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) J. L. CARTER, J. A. CUSUMANO et J. H. SINFELT, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 2257.
(2) Yu A. RHYNDIN, B. N. KUZNETSOV et Yu. I. YERMAKOV, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 7, 1977, p. 105.
(3) G. A. MARTIN, B. MORAWECK, A. J. RENOUPREZ, G. DALMAI-IMELIK et B. IMELIK, *J. Chim. Phys.*, 3, 1972, p. 532.
(4) G. A. MARTIN et Ph. DE MONTGOLFIER, *J. Chim. Phys.*, 72, 1975, p. 405.
(5) M. PRIMET, J. A. DALMON et G. A. MARTIN, *J. Catalysis*, 46, 1977, p. 25.
(6) G. DALMAI-IMELIK, C. LECLERCQ, J. MASSARDIER et A. MAUBERT-MUGUET, *J. Chim. Phys.*, 2, 1976, p. 176.
(7) G. DALMAI-IMELIK, C. LECLERCQ et A. MAUBERT-MUGUET, *J. Solid State Chem.*, 16, 1976, p. 1536.
(8) J. MASSARDIER et J. BARBIER, Communication personnelle.
(9) J. H. SINFELT, J. L. CARTER et D. J. C. YATES, *J. Catalysis*, 24, 2972, p. 283.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69626 *Villeurbanne Cedex.*

CATALYSE. — *Effet de la taille des particules métalliques sur la chimisorption du monoxyde de carbone par du rhodium supporté.* Note (*) de **Nurit Kaufherr, Michel Primet, Michel Dufaux** et **Claude Naccache,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'adsorption de CO sur du rhodium supporté a été suivie par spectrométrie infrarouge. La phase métallique est très bien dispersée dans le support zéolithique et conduit à une adsorption de CO se produisant essentiellement avec formation d'espèces gem dicarbonylées. Quand le diamètre des particules dépasse 20 Å, la chimisorption de CO s'effectue principalement sous des formes linéaires et multicentrées.

Carbon monoxide adsorption onto supported rhodium was followed by infrared spectroscopy. The metal was supported on zeolite and on alumina. Rhodium was found highly dispersed in the case of the zeolite whereas particle size from 10 to 100 Å were observed on alumina.

Particle size below 10 Å were found favourable to the formation of gem dicarbonyl species detected in infrared spectra by two bands at around 2,100 and 2,040 cm^{-1}. For particles bigger than 20 Å, the CO chemisorption led to linear and multicentered species.

Le spectre infrarouge de CO adsorbé sur les métaux a été largement utilisé à la mise en évidence des effets de support, d'alliage ainsi que pour préciser le mode d'adsorption d'autres composés. Cependant, que le métal soit supporté ou sous forme de films, les fréquences νCO observées sont relativement proches et le nombre de bandes rencontrées demeure constant. Cette analogie de situation n'existe pas dans le cas du rhodium; en effet l'adsorption de CO sur des films de rhodium ne fournit qu'une bande principale située entre 2 058 et 2 040 cm^{-1} [(1), (2)] alors que lorsque ce métal est supporté il apparaît d'autres absorptions vers 2 100 et 2 020 cm^{-1} [(3), (4)].

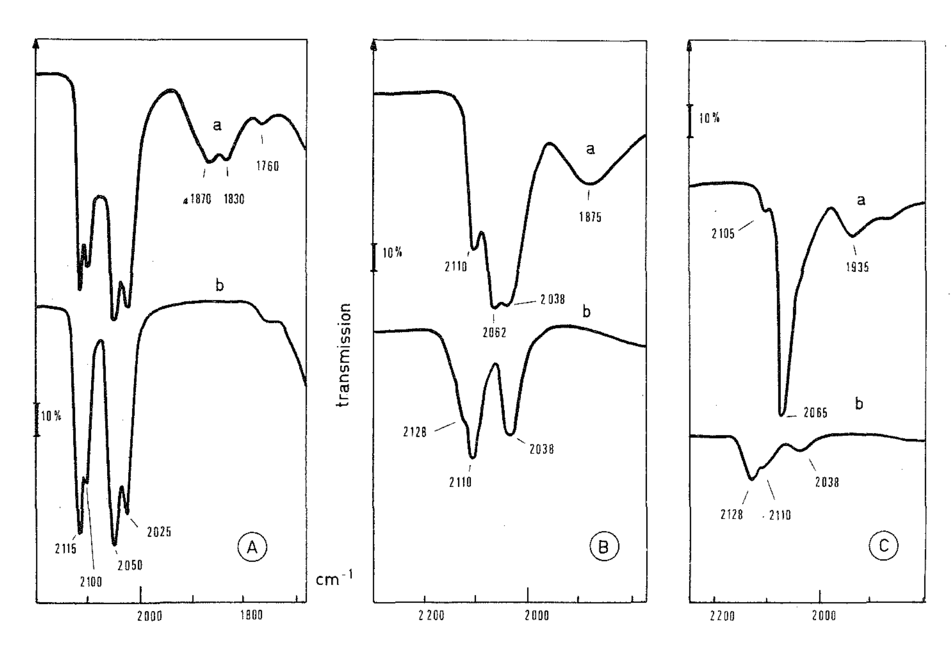
Cette différence de comportement pourrait avoir comme origine un effet de support. Nous avons donc été conduits à reprendre l'étude du spectre de CO chimisorbé sur du rhodium supporté en utilisant un support zéolithique et en comparant les résultats obtenus avec un support plus conventionnel comme l'alumine.

Deux solides ont donc été étudiés. L'un, RhNaY, a été préparé en échangeant les ions Na^+ d'une zéolithe NaY par les ions $[Rh(NH_3)_5Cl]^{2+}$ jusqu'à obtenir une teneur de 3,1 p. cent en rhodium. L'ammoniac est éliminé par un chauffage progressif sous courant d'oxygène jusqu'à 350°C. La réduction est effectuée sous courant d'hydrogène entre 200 et 700°C, l'hydrogène est éliminé par un chauffage sous vide entre 200 et 300°C. L'autre échantillon, Rh/Al_2O_3, a été préparé en imprégnant une alumine (« Aluminium Oxyd P. Degussa ») par une solution aqueuse de trichlorure de rhodium. La réduction est réalisée sous courant d'hydrogène, soit à 500, soit à 1 000°C suivie d'une désorption à 500°C. L'échantillon obtenu contient 3,95 p. cent de métal.

La taille des particules métalliques a été mesurée à partir des clichés de microscopie électronique. Pour les solides RhNaY, quelle que soit la température de réduction, le diamètre des particules est compris entre 5 et 10 Å avec une distribution remarquablement homogène. Pour Rh/Al_2O_3, la réduction à 500°C conduit à des particules métalliques dont la taille est comprise entre 10 et 20 Å avec quelques cristallites de 50 Å. L'échantillon réduit à 1 000°C présente également une distribution hétérogène avec de nombreuses particules de diamètre compris entre 20 et 40 Å auxquelles s'ajoutent des cristallites de 100 à 140 Å.

Les spectres infrarouges obtenus par adsorption de CO à 25°C sur les échantillons précédents sont fournis par la figure ci-jointe. Les solides RhNaY présentent toujours deux bandes principales dédoublées et d'intensités comparables (2 115-2 100) et (2 050-2 025) cm^{-1}. En outre, une bande toujours faible peut être détectée vers 2 070 cm^{-1}

ainsi qu'un large massif d'absorption entre 1 900 et 1 750 cm^{-1}. Le spectre du solide Rh/Al_2O_3 (1 000°C) comporte une bande principale à 2 068 cm^{-1} avec un faible maximum d'absorption à 1 935 cm^{-1}. Le solide Rh/Al_2O_3 (500°C) présente trois bandes d'intensité comparable à 2 100, 2 062 et 2 038 cm^{-1} ainsi qu'un massif vers 1 975 cm^{-1}. Un traitement sous oxygène à température ambiante des solides ainsi obtenus entraîne la disparition immédiate des bandes situées au-dessous de 2 000 cm^{-1} et de celle à (2 070-2 060) cm^{-1}.



Spectres infrarouges de CO adsorbé à 25°C sur le rhodium supporté : les spectres (*a*) correspondent à l'adsorption irréversible de CO à 25°C, les spectres (*b*) sont obtenus en traitant les solides recouverts de CO par 100 Torr d'oxygène à 25°C : A, solide RhNaY traité sous oxygène, puis sous hydrogène à 350°C; B, solide Rh/Al_2O_3 réduit sous hydrogène à 500°C; C, solide Rh/Al_2O_3 réduit sous hydrogène à 1 000°C.

Dans les cas où cette dernière bande est intense, une nouvelle bande à 2 128 cm^{-1} apparaît dans le spectre obtenu après action de l'oxygène. Pour les solides étudiés, l'intensité des bandes autour de 2 100 et 2 040 cm^{-1} ne varie pas à la suite du traitement sous oxygène à température ambiante.

La bande à (2 070-2 060) cm^{-1}, très faible dans le cas du support zéolithique a été attribuée à une espèce linéaire Rh-CO alors que les bandes au-dessous de 2 000 cm^{-1} doivent être reliées à la présence d'espèces multicentrées Rh_nCO. Comme nous l'avons déjà observé dans le cas du platine [5], les espèces linéaires et multicentrées sont consommées par action de l'oxygène à 25°C; la plus grande partie conduit à la formation de CO_2 (physisorbé ou lié au support sous forme de carbonates), l'autre fraction fournit des groupes $Rh\langle{}^{O}_{CO}$ responsables de la bande à 2 128 cm^{-1}.

Les bandes vers 2 100 et 2 040 cm^{-1} ont des intensités qui varient parallèlement en fonction des traitements subis par les solides. Elles doivent donc être attribuées aux vibrations ν CO antisymétriques et symétriques de complexes dicarbonylés du rhodium $Rh\langle^{CO}_{CO}$. La formation de ce type de complexe a déjà été envisagée, le rhodium étant considéré dans un état d'oxydation zéro [(1)-(4)]. Cependant, il faut remarquer que les complexes dicarbonyles de Rh (I) (6) présentent deux bandes ν CO à des positions voisines de celles observées dans la présente Note; il en est de même pour $Rh_2(CO)_4Cl_2$ adsorbé sur des supports siliciques (7). D'autre part, et contrairement aux espèces Rh-CO et Rh_nCO, l'espèce gem dicarbonylée observée n'est pas modifiée par action de l'oxygène à 25°C. En conséquence, il semble que la formation d'une espèce gem dicarbonylée du rhodium métallique ne soit pas la seule interprétation possible des bandes vers 2 100 et 2 040 cm^{-1} bien que la plupart des auteurs la retiennent comme hypothèse de travail.

La formation d'espèces gem dicarbonylées est exaltée dans le cas des systèmes RhNaY qui présentent des tailles de particules inférieures à 10 Å. Ces espèces sont présentes dans le cas des solides Rh/Al_2O_3, mais leur formation semble limitée aux systèmes comportant des particules métalliques de diamètre égal ou inférieur à 10 Å. Pour le solide Rh/Al_2O_3 réduit à 1 000°C, la formation de telles espèces n'est pratiquement pas observée et on remarque sur les clichés de microscopie électronique l'absence de particules de diamètre plus faible que 20 Å. Le support ne semble donc pas être responsable des modifications du spectre infrarouge de CO adsorbé sur le Rh supporté. La formation d'espèces gem dicarbonylées est prédominante pour des tailles de particules inférieures à 10 Å, sans doute du fait de l'existence dans les petites particules de sites particuliers susceptibles de conduire à des entités du type $Rh(CO)_2$.

Malgré l'ambiguïté qui subsiste sur la nature exacte du site d'adsorption, l'adsorption de CO permet de mettre en évidence la présence de particules de rhodium de diamètre moyen inférieur ou égal à 10 Å. Les atomes métalliques appartenant à ces particules conduisent à des espèces gem dicarbonylées caractérisées par leur spectre infrarouge.

La réalisation des clichés de microscopie électronique est due à Mmes G. Dalmai-Imelik, C. Leclercq et I. Mutin.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) C. W. Garland, R. C. Lord et P. F. Troiano, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1188.
(2) R. Queau et R. Poilblanc, *J. Catalysis*, 27, 1972, p. 200.
(3) A. C. Yang et C. W. Garland, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1504.
(4) H. Arai et H. Tominaga, *J. Catalysis*, 43, 1976, p. 131.
(5) M. Primet, J. M. Basset, M. V. Mathieu et M. Prettre, *J. Catalysis*, 29, 1973, p. 213.
(6) D. Forster, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 2556.
(7) M. Bartholin, C. Graillat, A. Guyot, G. Coudurier, J. Bandiera et C. Naccache, *J. Molecular Catalysis*, 3, 1977, p. 17.

Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.,
79, boulevard du 11-Novembre-1918, 69626 Villeurbanne Cedex.

CHIMIE DES SOLIDES. — *Influence des relations interfaciales entre* V_2O_5 *et* TiO_2 *anatase sur la transformation topotactique anatase-rutile : mesure* in situ *de l'énergie d'activation par diffraction* X *à l'aide du détecteur à localisation linéaire.* Note (*) de **Pierre Courtine** et **Alain Véjux,** présentée par M. André Guinier.

Le traitement thermique de mélanges V_2O_5-TiO_2 (anatase) dans l'intervalle de température 565-615°C provoque d'une part la transformation de l'anatase en rutile et, d'autre part, la réduction incomplète de V_2O_5. La diffraction des rayons X associée à un détecteur à localisation linéaire a permis de confirmer que, dans un tel système V_2O_5-TiO_2, la transformation anatase → rutile est de nature topotactique et autocatalytique avec une énergie d'activation d'environ 15 kcal/mole. S'ajoutant à une étude thermogravimétrique sur la réduction de V_2O_5, précédemment publiée, la présente analyse de la transformation anatase-rutile donne une confirmation supplémentaire au modèle réactionnel proposé selon lequel les deux réactions se produisent à des températures anormalement basses, en raison d'un effet synergétique et coopératif.

Heat treatment within the temperature range 565-615°C *of* V_2O_5-TiO_2 *(anatase) mixtures causes anatase to transform into rutile and part of* V_2O_5 *to be reduced. X-ray diffraction using a linear, position sensitive detector, allowed us to confirm that in such a* V_2O_5-TiO_2 *system, the anatase → rutile transformation is of a topotactic and autocatalytic nature with an activation energy of about* 15 kcal/mole. *Adding to a thermogravimetric study concerning the reduction of* V_2O_5 *and previously reported, the present X-ray analysis of the anatase-rutile transformation gives further support to the proposed reactional model, according to which the two reactions occur at anomalously low temperatures because of a synergetic and cooperative action.*

La transformation topotactique partielle anatase → rutile, par le traitement thermique de TiO_2-anatase pure, en atmosphère neutre ou sous oxygène, est toujours apparue comme une transformation difficile, ainsi qu'en témoignent les valeurs élevées des températures de transition (900-1 000°C) et de l'énergie d'activation (180 kcal/mole) [(1)-(4)].

Nous avons montré récemment que cette transformation peut s'effectuer à température beaucoup plus basse (565-615°C) si l'anatase se trouve mise en contact avec l'oxyde V_2O_5 en atmosphère d'azote ($P_{O_2} = 5.10^{-5}$ atm) (5). Dans ces conditions on observe d'une part par thermogravimétrie une réduction partielle de V_2O_5 en VO_2, et des isothermes sigmoïdaux caractéristiques de réactions auto-accélérées; d'autre part par diffraction des rayons X, on constate, avant la réaction, la présence des raies de l'anatase et de V_2O_5, et après la réaction celles du rutile bien cristallisé ainsi que celles, affaiblies, de V_2O_5.

En nous fondant sur ces résultats et les connaissances actuelles sur de telles transformations, nous avons proposé un modèle de mécanismes réactionnels rendant compte du caractère exceptionnel de ces réactions, à savoir la réduction de V_2O_5 et la transformation anatase → rutile dans des conditions où ni l'une ni l'autre, prise isolément, ne pourrait se produire.

Afin de confirmer ou d'affiner les hypothèses avancées et qui vont être rappelées plus loin, il était nécessaire de visualiser *in situ* les changements de phase et leur cinétique, et nous avons recouru, pour ce faire, à la technique du détecteur à localisation linéaire.

L'application des techniques classiques de diffraction des rayons X se heurte en général à l'obstacle des temps de pose élevés au cours desquels les états structuraux évoluent d'une manière inconnue, puisque l'enregistrement photographique ne livre qu'un résultat cumulé. De par son principe, le détecteur linéaire fournit des relevés beaucoup plus rapides donc en grand nombre durant une expérience et il permet, en outre, en cours d'acquisition d'apprécier la dynamique de montée des pics, la simultanéité des transformations, l'apparition de phases intermédiaires, etc. Les résultats qui suivent, constituent une intéressante illustration de

ces possibilités. La procédure expérimentale a consisté à réduire, sous azote, dans une chambre chauffante, des échantillons d'un mélange (15 % molaire) de TiO_2-V_2O_5 coprécipités, calcinés et broyés.

Les échantillons ont été irradiés par la raie K_α du cobalt (40 kV, 25 mA), exclusivement pendant les mesures, et les raies diffractées (101) de l'anatase, (110) de V_2O_5 et (110) du rutile mesurées par un détecteur linéaire en tube scellé (90 %-10 % xénon-méthane) avec une résolution géométrique de l'ordre de 2/100 de degré.

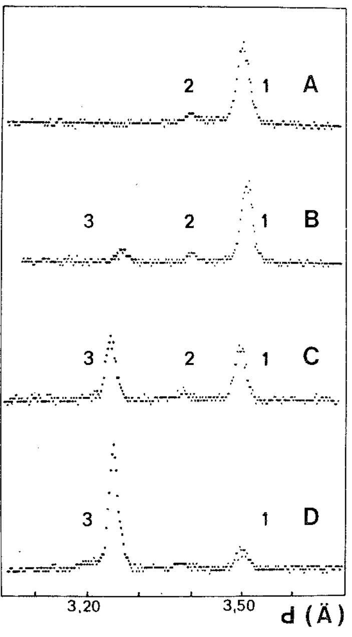


Fig. 1. — Diffractogrammes obtenus avec le compteur à localisation linéaire (temps d'acquisition : 300 s « Isotherme 853 K »). Les spectres A, B, C, D ont été établis respectivement à $t=0$ mn (état initial, $T=293$ K), puis à $t=72$ mn (apparition du rutile), $t=117$ mn (situation intermédiaire) et $t=200$ mn (disparition presque complète de l'anatase) : (1) raie anatase (101), $d=3.52$ Å ; (2) raie V_2O_5 (110), $d \doteq 3.40$ Å ; (3) raie rutile (110), $d=3.25$ Å.

Entre 565 et 615°C, on a procédé *in situ* à la réduction, par l'azote, du mélange TiO_2-V_2O_5, et observé dans le temps l'évolution de la diffraction des rayons X.

L'estimation de l'énergie d'activation (15 kcal/mole) de la partie accélérée du processus (*fig.* 2) permet de discuter nos hypothèses à savoir :

1° l'existence d'interfaces cohérentes entre l'anatase et V_2O_5 grâce à l'ajustement remarquable du plan de clivage (010) de V_2O_5 aux motifs des plans (010) et (001) statistiquement les plus présents à la surface de l'anatase;

2° l'initiation par les interactions électroniques connues avec TiO_2 de la réduction de V_2O_5, qui, exaltée par la cohérence des interfaces, se poursuit par la nucléation de plans de cisaillement cristallographiques de direction $[1\bar{3}0]_{V_2O_5}$ [(6), (7)]. Ces plans se développeraient de façon coopérative et cohérente, comme le suggère l'allure autoaccélérée des isothermes sigmoïdaux mentionnés plus haut;

3° de leur côté, les atomes de titane, situés près des interfaces, c'est-à-dire en état d'excitation mais aussi de métastabilité [(8), (9)], recevraient de la réduction topotactique de V_2O_5 une onde de fluctuation suivant $[1\bar{3}0]_{V_2O_5}$. Ils s'aligneraient alors de façon coopérative dans cette direction, qui se trouve être pratiquement colinéaire avec l'une des directions possibles de réalignement annoncées par Shannon (1).

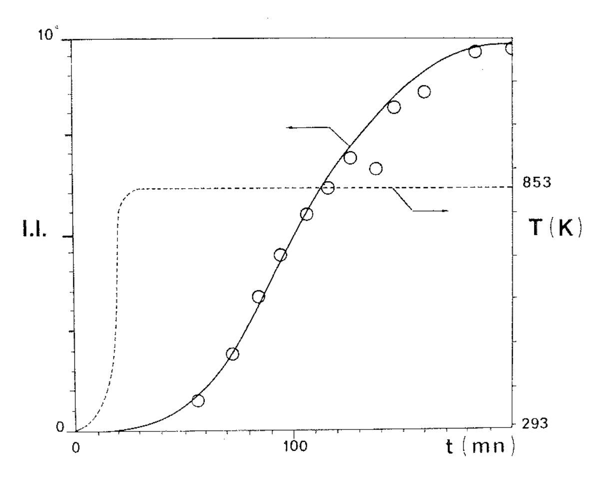


Fig. 2. — Intensité intégrée de la raie (110) du rutile en fonction du temps. (On a pris le nombre de coups comptés en 300 s dans les treize canaux encadrant la raie, et le milieu de l'acquisition comme référence temporelle). La courbe en pointillé indique la température de la chambre.

Ce mécanisme topotactique et auto-accéléré (*fig.* 2) de la transformation anatase → rutile, qui se propage indépendamment de l'évolution de V_2O_5, après une phase initiale simultanée des deux processus, justifie la valeur de l'énergie d'activation trouvée. Celle-ci s'avère, en effet, très faible comparativement aux valeurs élevées rapportées pour l'anatase pure ou dopée.

La mise en évidence de l'effet synergétique exceptionnel manifesté dans le système interfacial V_2O_5-TiO_2 (anatase) offre ainsi, sur un exemple classique une application supplémentaire des théories des fluctuations coopératives aux transformations à l'état solide.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

(1) R. D. Shannon et J. A. Pask, *Amer. Mineral.*, 49, 1964, p. 1707.
(2) P. Y. Simons et F. Dachille, *Amer. Mineral.*, 55, 1970, p. 403.
(3) R. D. Shannon, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 3414.
(4) V. I. Bystrov, U. V. Avksent'ev et V. A. Sokolov, *Russ. J. Phys. Chem.*, 47, 1973, p. 144.
(5) A. Vejux et P. Courtine, *J. Solid State Chem.*, 18, 1978 (sous presse).
(6) J. S. Anderson et B. G. Hyde, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 1393.
(7) B. G. Hyde et L. A. Bursill, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1970.
(8) A. R. Ubbelohde, *J. Chim. Phys.*, 62, 1966, p. 33.
(9) J. S. Anderson, *Proc. Int. Symp. 7th*, 79, 1972, p. 150-184.

A. V. et P. C. : *Service d'analyse physicochimique, Département de Génie chimique, Université de Technologie de Compiègne*, 60200 *Compiègne*.

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Sur l'existence de refroidissements de trempe optimaux des pièces en alliage d'aluminium.* Note (*) de **Pierre Archambault, Jean-Charles Chevrier** et **Gérard Beck**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude de l'influence du refroidissement de trempe sur les caractéristiques mécaniques obtenues après revenu et sur le niveau des contraintes résiduelles dans les pièces permet de définir, dans le cas des alliages d'aluminium, une « fenêtre de trempabilité » dont les caractéristiques sont précisées. La loi de refroidissement de trempe optimale traverse cette fenêtre. Cette loi est de type accéléré, contrairement aux refroidissements classiques qui sont de type ralenti.

The effect of the quenching rate on: (i) *the mechanical properties and* (ii) *the residual stresses was investigated and a "quenching window"* (QW) *was defined for aluminium alloys. The characteristics of the* QW *were also studied. The optimum quench cooling must go through the* QW. *The instantaneous cooling rate of the optimum quench continuously goes up while for usual quench, it continuously goes down.*

Le but de cette étude est de définir de façon précise les conditions de trempe des alliages à base d'aluminium qui conduisent à la fois à des caractéristiques mécaniques élevées et à des contraintes résiduelles de trempe faibles.

La structure des alliages d'aluminium après précipitation dépend du refroidissement subi après mise en solution, en particulier dans le domaine de température situé entre environ 400 et 250°C [1]. On sait que, dans ce domaine, d'une part la sursaturation de la solution solide est suffisante et, d'autre part, la diffusion et la germination sont assez rapides pour provoquer, si le refroidissement est trop lent, un début de décomposition de la solution solide qui affectera l'aptitude du métal trempé à subir un durcissement structural lors du revenu.

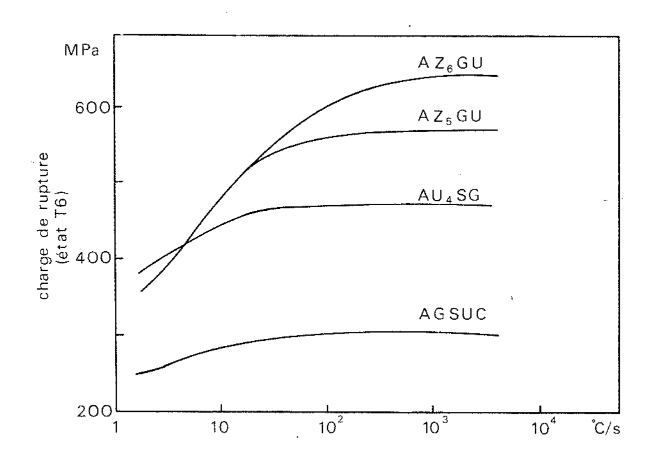


Fig. 1. — Influence de la vitesse moyenne du refroidissement de trempe (entre 400 et 290°C) sur la charge de rupture de différents alliages à l'état trempé et revenu.

La figure 1 montre l'influence de la vitesse moyenne du refroidissement de trempe entre 400 et 290°C sur la charge de rupture acquise par différents alliages après revenu de précipitation. Les alliages capables des plus hautes caractéristiques présentent la plus grande sensibilité à la trempe.

Cette figure fait apparaître qu'il faut dépasser un seuil de vitesse de refroidissement pour atteindre, après revenu, des caractéristiques mécaniques proches des caractéristiques maximales de l'alliage.

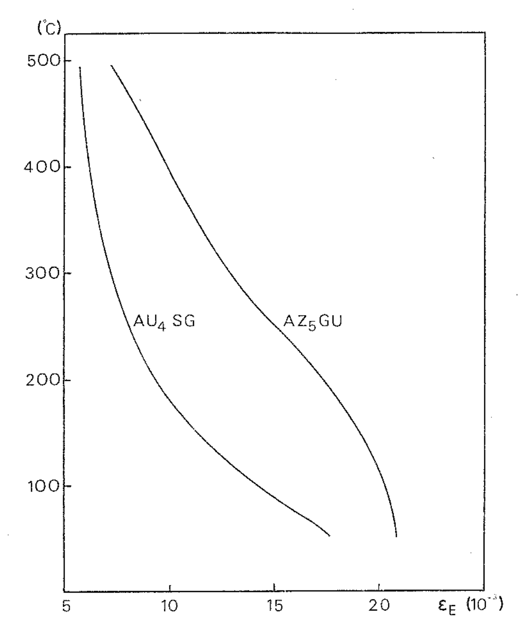


Fig. 2. — Évolution de la déformation élastique admissible ε_E avec la température pour deux alliages d'aluminium de hautes caractéristiques.

L'apparition de contraintes résiduelles en fin de trempe résulte d'une déformation plastique du métal. Divers travaux [(2), (3)] ont mis en évidence l'influence de la vitesse instantanée de refroidissement sur la déformation plastique du métal, qui a lieu principalement à haute température (4). En effet (*fig.* 2), la déformation élastique admissible ε_E est très faible à haute température et augmente quand la température diminue. Le refroidissement de trempe doit donc, pour éviter toute déformation plastique, ne jamais provoquer des gradients de température d'où résulteraient des déformations supérieures à ε_E.

Les deux conditions énoncées imposent une valeur limite inférieure et une valeur limite supérieure à la vitesse instantanée de refroidissement. Toute loi de refroidissement comprise entre ces limites assurera à l'alliage des caractéristiques mécaniques maximales et l'absence de contraintes résiduelles. Il existe donc une « fenêtre de trempabilité » dont la position et la largeur dans l'échelle des vitesses de refroidissement instantanées dépendent de la trempabilité intrinsèque de l'alliage et de la géométrie de la pièce.

La figure 3 est un schéma qui représente :

— courbe *a* : la variation, en fonction de la température, de la vitesse de refroidissement limite au-dessus de laquelle il se produit une déformation plastique du métal. Le refroidissement 1 (trempe à l'eau froide) donnera ainsi des contraintes résiduelles puisque sa courbe représentative passe au-dessus de la courbe *a*. En revanche, le refroidissement 2 (trempe à l'eau bouillante) laissera la pièce libre de toute contrainte résiduelle, mais ne permettra pas d'obtenir les caractéristiques attendues après revenu;

— courbe *b* : la vitesse moyenne minimale à atteindre dans l'intervalle critique de température (noté θ_1-θ_2) pour obtenir un alliage présentant les caractéristiques métallurgiques recherchées après revenu. Ce résultat est bien obtenu à l'aide de la loi 1. Il n'est pas atteint par la loi 2.

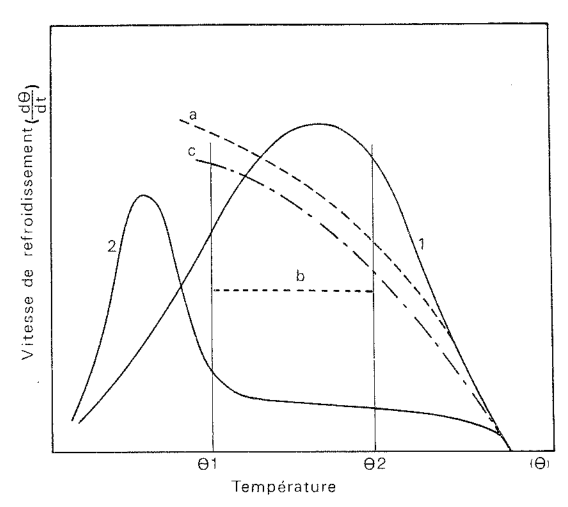


Fig. 3. — Variation schématique de la vitesse instantanée de refroidissement en fonction de la température : 1° trempe à l'eau à 20°C; 2° trempe à l'eau bouillante; *a*, loi de refroidissement limite sans déformation plastique; *b*, loi critique de trempe; *c*, exemple de loi optimale.

On peut déduire de ce schéma une courbe correspondant à un refroidissement optimal (courbe *c*. *fig*. 3). Il suffit que la vitesse instantanée de refroidissement soit toujours comprise entre les vitesses indiquées par les courbes *a* et *b*. L'alliage présente alors des caractéristiques mécaniques maximales sans contraintes résiduelles.

L'existence et la largeur de cette fenêtre de trempabilité, ainsi que les possibilités pratiques de l'atteindre, dépendent de plusieurs facteurs :

1° métallurgiques : la nature de l'alliage influence en effet, d'une part l'ordonnée de la courbe *b* (ceci apparaît sur la figure 1 où les seuils de vitesse de refroidissement à atteindre sont différents d'un alliage à un autre) et, d'autre part, la largeur et la position de l'intervalle (θ_2-θ_1). De plus, la composition de l'alliage détermine le taux de déformation élastique admissible et influence donc fortement la position de la courbe *a*. Ainsi, toutes choses égales par ailleurs, la figure 2 permet-elle de dire que la courbe *a* de l'alliage AU_4SG sera située en dessous de celle de l'alliage AZ_5GU. Il apparaît également que les conditions de mise en solution de l'alliage, ainsi que les conditions de revenu, ont une incidence, encore mal précisée, sur la position de ces deux courbes;

2° dimensionnels : la courbe de refroidissement d'une pièce de forme quelconque est caractérisée non par une ligne mais par toutes les courbes comprises entre la loi de refroidissement la plus rapide située à la surface de la partie la plus mince et la loi la plus lente située au centre de la partie la plus épaisse. C'est l'ensemble de ces refroidissements qui doit passer par cette fenêtre. Il est clair que plus les dimensions ou les différences de massiveté présentées par une même pièce seront importantes, moins il sera aisé de réaliser le refroidissement optimal.

Certains procédés de trempe comme la technique dite de poteyage [5] tendent, par leur action sur les processus de refroidissement, à l'amélioration du compromis « caractéristiques mécaniques élevées — faibles contraintes résiduelles ». Cependant le refroidissement obtenu n'est pas suffisamment contrôlable pour assurer le passage de la fenêtre de trempabilité définie plus haut. En fait, nous avons montré [4] par une approche théorique que le refroidissement optimal doit être assez lent à haute température et s'accélérer de façon continue, particulièrement au passage du domaine critique de température (θ_2-θ_1) (*fig.* 3). La vitesse instantanée de refroidissement doit donc croître tout au long du refroidissement comme l'indiquent les courbes *a* et *b* de la figure 3.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) H. Y. Hunsicker, *Aluminium*, K. R. van Horn, ed., A.S.M., 1, 1967, p. 109-162.

(2) J. C. Chevrier, F. Moreaux et G. Beck, *Letters in Heat and Mass Transfer*, 2, 1975, p. 435-444.

(3) C. Anjot, *Revue de l'Aluminium*, 41, n° 323, 1964, p. 915-934.

(4) P. Archambault, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Nancy, 1976.

(5) G. Beck, J. Bouvaist, J. C. Chevrier et F. Moreaux, *Härterei Tech. Mitt.*, 30, n° 2, 1975, p. 79-85.

Laboratoire de Métallurgie, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54042 *Nancy Cedex*.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur les complexes de Lewis formés par le trifluorure de bore avec les phosphates, arséniates, phosphonates, arsonates et phosphinates.* Note (*) de **René Bravo** et **Jean-Pierre Laurent,** présentée par M. Fernand Gallais.

Des complexes résultant de l'addition du trifluorure de bore sur divers types de composés oxo du phosphore et de l'arsenic (phosphates, arséniates, phosphonates, arsonates et phosphinates) ont été préparés et caractérisés. L'évolution des paramètres caractérisant la résonance magnétique des noyaux (^{1}H, ^{11}B, ^{19}F) permet d'attribuer aux composés de l'arsenic un caractère donneur plus marqué qu'à leurs homologues phosphorés.

A series of boron trifluoride complexes with some oxo acids of phosphorus and arsenic (phosphates, arsenates, phosphonates, arsonates and phosphinates) have been prepared and characterized. According to the investigation of ^{1}H, ^{11}B *and* ^{19}F NMR *spectra, the arsenic compounds appear to be better donors than their phosphorus homologs.*

Dans le cadre général d'une étude de la basicité manifestée par les édifices oxo $X_1X_2X_3MO$ [X_1, X_2, X_3 pouvant être identiques ou différents et constitués par des groupements alkyliques [1] ou alcoxyliques; M désignant un atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic], à l'égard des acides de Lewis, nous nous proposons de rapporter ici les résultats obtenus pour un certain nombre d'esters phosphorés [$(RO)_3PO$, $R'(RO)_2PO$, $R'_2(RO)PO$] et arséniés [$(RO)_3AsO$, $R'(RO)_2AsO$] opposés au trifluorure de bore.

Il nous a été possible d'isoler et de caractériser les complexes indiqués dans le tableau I. Ceux-ci n'ont à notre connaissance fait l'objet d'aucune description dans la littérature ou tout au moins, n'ont jamais été isolés [2].

On doit remarquer que les complexes phosphorés sont obtenus par action directe de BF_3 gazeux sur les coordinats et qu'ils peuvent être purifiés par distillation fractionnée sans altération notable. Au contraire, les complexes arséniés sont préparés par déplacement de l'éther méthylique du complexe $(CH_3)_2O.BF_3$ à 0°. L'action de BF_3 gazeux conduit à des mélanges extrêmement complexes, qu'il n'est d'ailleurs pas possible de fractionner par distillation car les complexes $X_1X_2X_3AsO.BF_3$ se décomposent très rapidement à chaud, c'est-à-dire au-dessus de 35°C. Les échantillons examinés ici et appartenant à ce type de composés sont donc des produits bruts excepté le composé $(EtO)_3AsO.BF_3$. L'analyse chimique et l'examen des spectres de RMN nous indiquent qu'il s'agit de produits parfaitement définis et présentant un état de pureté convenable.

Comme nous venons de l'indiquer, la spectroscopie de RMN contribue à établir la nature du composé : les spectres de résonance de ^{1}H montrent en effet que le coordinat $X_1X_2X_3MO$ conserve son identité dans le complexe tandis que les spectres de ^{11}B et ^{19}F attestent l'addition de l'entité BF_3 non décomposée. La présence dans chaque spectre d'un seul jeu de signaux attribuables à l'espèce $X_1X_2X_3MO.BF_3$, confirme par ailleurs la pureté de l'échantillon. Mais en réalité, les caractéristiques RMN rassemblées dans les tableaux II et III, permettent de pénétrer plus avant dans le mécanisme de coordination.

Il apparaît tout d'abord que la complexation s'accompagne de modifications importantes des conditions de résonance de l'ensemble des noyaux de l'accepteur et du donneur. Pour ce dernier, on doit remarquer que les protons bien que relativement éloignés du centre donneur, subissent des glissements importants de leur résonance vers les champs faibles, de 0,3 à $0,5.10^{-6}$ pour MCH_3 et de 0,2 à $0,3.10^{-6}$ pour $MOCH_3$. Ces effets n'ont d'ailleurs pas la même importance dans les composés phosphorés et arséniés. Si l'on retient l'hypothèse généralement admise d'une relation entre la constante d'écran des protons MCH_3 et la

TABLEAU I

Composés	Caractéristiques physiques	Analyses C (%)	C ([b])	H (%)	H ([b])	B (%)	B ([b])	F (%)	F ([b])	M ([a]) (%)	M ([a]) ([b])
$(MeO)_3PO.BF_3$	Solide, F 69-69,5°C	17,49	(17,33)	4,37	(4,33)	5,36	(5,20)	27,64	(27,42)	14,99	(14,90)
$(EtO)_3PO.BF_3$	Liquide, $É_{0,05}$ 103-105°C	28,83	(28,84)	6,01	(6,00)	4,31	(4,32)	22,74	(22,81)	12,34	(12,39)
$Me(MeO)_2PO.BF_3$	Solide, F 35-37°C, $É_{0,05}$ 100-102°C	18,65	(18,77)	4,60	(4,69)	5,67	(5,64)	29,89	(29,72)	15,42	(16,16)
$Me(EtO)_2PO.BF_3$	Liquide, $É_{0,1}$ 120-125°C	26,56	(27,31)	5,71	(5,91)	4,81	(4,91)	23,47	(25,92)	11,27	(14,08)
$Me_2(MeO)PO.BF_3$	Solide, F 20-22°C, $É_{0,1}$ 150-151	20,78	(20,49)	5,16	(5,11)	5,93	(6,14)	32,66	(32,42)	17,35	(17,61)
$(MeO)_3AsO.BF_3$	Liquide	13,17	(14,29)	3,49	(3,57)	4,33	(4,37)	23,77	(22,62)	29,97	(29,76)
$(EtO)_3AsO.BF_3$	Liquide, $É_{0,05}$ 30°C	23,32	(24,49)	5,16	(5,10)	4,57	(3,74)	22,24	(19,39)	23,39	(25,51)
$Me(EtO)_2AsO.BF_3$	Liquide	22,07	(22,73)	4,89	(4,92)	4,62	(4,17)	20,92	(21,59)	28,44	(28,41)
$Me(MeO)_2AsO.BF_3$	Liquide	15,01	(15,25)	3,70	(3,81)	4,80	(4,66)	24,01	(24,15)	32,20	(31,78)

([a]) M = P ou As, ([b]) valeurs théoriques.

charge portée par l'atome central M ([8]), le fait que, dans les composés CH_3 $(CH_3O)_2MO.BF_3$, la résonance des protons PCH_3 s'effectue à plus haut champ que celle des protons $AsCH_3$ implique que la charge portée par le phosphore soit plus élevée que celle de l'arsenic. Ce comportement ne peut être justifié dans une description de type purement σ des édifices envisagés, car la quasi-identité des électronégativités attribuées aux atomes P et As [$\chi_P = 2{,}1$, $\chi_{As} = 2{,}0$ ([9])] impliquerait une identité des charges effectivement portées par ces atomes. C'est d'ailleurs le cas dans les édifices CH_3 $(CH_3O)_2M$ où les déplacements δ MCH_3 sont identiques [$\delta = 1{,}17 \pm 0{,}01 . 10^{-6}$ ([5])], que M soit égal à P ou à As.

TABLEAU II

Composés	$10^6.\delta$			Constantes de couplages (Hz)
	MCH_3	$MO...CH_3$	$MOCH_2$	
$(MeO)_3PO$ ([b])	–	3.75	–	–
$(MeO)_3PO.BF_3$ ([a])	–	3,98	–	$J^3_{HP} = 11{,}4$
$(EtO)_3PO$ ([b])	–	1,36	4,16	$J^3_{HP} = 7{,}7$; $J^4_{HP} = 0{,}8$; $J^3_{HH} = 7{,}3$
$(EtO)_3PO.BF_3$	–	1,46	4,38	$J^3_{HP} = 8{,}0$; $J^4_{HP} = 1{,}1$; $J^3_{HH} = 7{,}0$
Me $(MeO)_2PO$ ([b])	1,47	3,72	–	$J^2_{HP} = 18$; $J^3_{HP} = 10{,}8$
Me $(MeO)_2PO.BF_3$ ([a])	1,81	3,97	–	$J^2_{HP} = 18$; $J^3_{HP} = 11{,}5$
Me $(EtO)_2PO$ ([b])	1,46	1,32	4,09	$J^2_{HP} = 16{,}8$; $J^3_{HP} = 7{,}9$; $J^3_{HH} = 7{,}1$
Me $(EtO)_2PO.BF_3$	1,84	1,44	4,39	$J^2_{HP} = 18.0$; $J^3_{HP} = 8.0$; $J^4_{HP} = 0{,}7$; $J^3_{HH} = 7.0$
Me_2 (MeO)PO ([b])	1,50	3,72	–	$J^2_{HF} = 13{,}7$; $J^3_{HP} = 10.7$
Me_2 (MeO)PO.BF_3	1,86	3,93	–	$J^2_{HP} = 14{,}0$; $J^3_{HP} = 11{,}8$
$(MeO)_3AsO$ ([c])	–	3,85	–	–
$(MeO)_3AsO.BF_3$	–	4,18	–	–
$(EtO)_3AsO$ ([c])	–	1,38	4,23	$J^3_{HH} = 7{,}2$
$(EtO)_3AsO.BF_3$	–	1,45	4,48	$J^3_{HH} = 7{,}2$
Me $(MeO)_2AsO$ ([c])	1,97	3,81	–	–
Me $(MeO)_2AsO.BF_3$	2,52	4,05	–	–
Me $(EtO)_2AsO$ ([c])	1,99	1,32	4,12	$J^3_{HH} = 7{,}0$
Me $(EtO)_2AsO.BF_3$	2,50	1,40	4,37	$J^3_{HH} = 7{,}2$

([a]) *cf.* référence ([2]); ([b]) *cf.* références ([3]), ([4]) et ([5]); ([c]) *cf.* références ([3]) et ([6]).

L'inégalité observée dans les complexes CH_3 $(CH_3O)_2MO.BF_3$ ne peut provenir que d'une modification de la rétrocoordination de type π entre O et M.

Dans ces conditions, le déblindage des protons méthyliques liés à l'arsenic par rapport à leurs homologues liés au phosphore, doit traduire une diminution du transfert de charge en retour de O vers M ([5]) et donc une augmentation des capacités de donneur de cet oxygène. Ce résultat est à rapprocher de celui que nous avons obtenu au terme d'une étude magnéto-optique des composés R_3MOBF_3 et suivant lequel les oxydes d'arsines sont vis-à-vis de BF_3 de meilleurs donneurs que les oxydes de phosphines ([10]).

Une légère distinction entre composés phosphorés et arséniés s'établit au niveau des déplacements δ ^{19}F. La faible importance de cet effet jointe aux difficultés d'interprétation de ces déplacements [([11]), ([12])] ne permet pas de développer l'analyse plus avant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les composés $(RO)_3MO$, R' $(RO)_2MO$ et R'_2 (RO)MO (M=P et As) ont été préparés suivant les méthodes usuelles décrites dans la littérature [([13]) à ([16])]. Les complexes ont été obtenus soit par action de BF_3 gazeux (cas des composés phosphorés) soit à partir du complexe $(CH_3)_2O.BF_3$; leurs caractéristiques sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU III

Composés	$10^6.\delta$ ^{11}B	^{19}F	^{31}P	Constantes de couplages (Hz)
BF_3 (*)	11,6	−48,4	–	$J^1_{BF} = 15$
$(MeO)_3PO.BF_3$	$-1,_5$	$-69,_0$	$-117,_0$	–
$(EtO)_3PO.BF_3$	$-1,_0$	$-69,_0$	$-119,_0$	–
Me $(MeO)_2PO.BF_3$	$-1,_3$	$-68,_6$	$-73,_2$	–
Me $(EtO)_2PO.BF_3$	$-1,_1$	$-68,_2$	$-76,_5$	$J^3_{PF} = 5,5$
Me_2 (MeO)PO.BF_3	$-1,_0$	$-67,_1$	$-38,_0$	$J^3_{PF} = 5,5$
$(MeO)_3AsO.BF_3$	$-0,_5$	$-67,_5$	–	–
$(EtO)_3AsO.BF_3$	$-1,_0$	$-67,_2$	–	–
Me $(MeO)_2AsO.BF_3$	$-1,_0$	$-65,_5$	–	$J^1_{BF} = 22,0$
Me $(EtO)_2AsO.BF_3$	+0	$-66,_0$	–	–

(*) Valeurs empruntées à la référence (7)

Les spectres de RMN ont été obtenus à 60 MHz pour ^1H, 24,29 MHz pour ^{31}P, 19,25 MHz pour ^{11}B et 56,458 MHz pour ^{19}F. Les déplacements chimiques sont repérés par rapport à des étalons internes $[(CH_3)_4Si]$ ou externes (CF_3COOH, $(C_2H_5)_2O.BF_3$ et P_4O_6) et comptés positivement vers les champs faibles.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) R. BRAVO, M. DURAND et J. P. LAURENT, *Org. Magn. Resonance.*, 5, 1973, p. 357.
(2) L. ELEGANT, M. AZZARO, R. MANKOWSKI-FAVELIER et G. MAVEL, *Org. Magn. Resonance.*, 1, 1969, p. 471.
(3) M. Y. DEWOLF, *J. Mol. Spectrosc.*, 18, 1965, p. 59.
(4) G. MARTIN et G. MAVEL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2523.
(5) M. DURAND et J. P. LAURENT, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 847.
(6) M. DURAND et J. P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 48.
(7) S. BROWNSTEIN, A. M. EASTHAN et G. A. LATREMOUILLE, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1028.
(8) J. C. MULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1815.
(9) W. GORDY et W. J. ORVILLE THOMAS, *J. Chem. Phys.*, 24, 1965, p. 439.
(10) R. BRAVO, M. DURAND, J. P. LAURENT et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 37.
(11) A. SAIKA et C. P. SCHLICHTER, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 26.
(12) N. J. FITZPATRICK et N. J. MATHEWS, *J. Organometal. Chem.*, 94, 1975, p. 1.
(13) G. KAMAI et K. I. KUZMIN, *Trudy Kazan, Khin. Tekhnol. Inst.*, 17, 1953, p. 7.
(14) J. F. KOMISSAROV, A. J. MALAYEVA et A. S. SOROKOOUMOV, *C.R. Acad. Sc.*, U.R.S.S., 55, 1947, p. 719.
(15) A. ARBUZOV, *Chem. Ber.*, 38, 1905, p. 1171; *Chem. Zent*, 2, 1906, p. 748, 750 et 1635.
(16) L. MAIER, *Hel. Chim. Acta.*, 1963, p. 2667.

Laboratoire de Chimie de coordination du C.N.R.S., B.P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex;*
Laboratoire de Chimie C.U.A.G., 97100 *Guadeloupe.*

CHIMIE MINÉRALE. — *L'ultra-purification du trichlorure de titane par la chromatographie d'échange d'ions.* Note (*) de **Octave G. S. Comerzan,** présentée par M. Jean Wyart.

La chromatographie d'échange d'ions s'est révélée très efficace pour obtenir des produits de pureté très poussée. En dehors des produits organiques cette technique est recommandée pour préparer des produits minéraux ultra-purs, comme des halogénures, notamment des chlorures.

Les conditions qui permettent d'élaborer une solution de $TiCl_3$ très pure, à l'aide de la résine échangeuse d'anion « Dowex 1 X 10 » (200-400 mesh) sont données.

Ion exchange chromatography proved very efficient in obtaining very pure products. This technique is not only recommended for the production of organic substances, but for inorganic ultra-pure substances as well, like halogens-especially chlorides.

A solution of very pure $TiCl_3$ *is obtained with Dowex anion exchange* 1 X 10 *resin* (200-400 mesh) *under conditions which are given.*

The $TiCl_3$ *solution thus purified can be used in the preparation of ultra-pure metallic titanium through electro-chemical means.*

La chromatographie d'échange d'ions en dehors de ses applications analytiques s'est développée comme un moyen de préparation des produits ultra-purs même à l'échelle industrielle.

K. A. Kraus et F. Nelson dans leurs études réalisent une vue d'ensemble concernant l'échange d'anions des produits de fission [1] et se préoccupent surtout des complexes des métaux-acide chlorhydrique [2] et concluent que le titane trivalent (Ti^{3+}) est très faiblement adsorbé dans l'acide chlorhydrique.

Les études relatives à l'adsorption du titane en milieu HCl ont été réalisées particulièrement à l'aide du Ti^{4+} et je me suis penché spécialement sur la possibilité de réaliser l'adsorption du Ti^{3+} et ses impuretés en milieu chlorhydrique.

J'ai utilisé une solution de $TiCl_3$ de 15 % la plus stable en milieu chlorhydrique.

J'ai établi à l'aide des radiotraceurs, la fixation de onze éléments dans la résine échangeuse d'anion « Dowex 1 X 10 » (avec une granulométrie fine, 200-400 mesh) pour différentes concentrations HCl en présence de $TiCl_3$. Les coefficients limites de partage à 20°C qui en résultent, sont concrétisés dans la figure 1.

Les radio-isotopes suivants ont été utilisés comme traceurs : ${}^{51}_{24}Cr$; ${}^{54}_{25}Mn$; ${}^{59}_{26}Fe$; ${}^{60}_{27}Co$; ${}^{63}_{28}Ni$; ${}^{64}_{29}Cu$; ${}^{65}_{30}Zn$; ${}^{95}_{40}Zr$; ${}^{99}_{42}Mo$; ${}^{124}_{51}Sb$ et ${}^{185}_{74}W$.

En définissant les conditions exactes de la fixation du $TiCl_3$ à diverses concentrations en présence de solutions de HCl de différente normalité, j'ai eu en même temps la possibilité de préciser la constante d'élution pour Ti^{3+}.

En disposant de toutes ces données et en les vérifiant sur une petite colonne échangeuse d'ions à lit fixe, j'ai établi le chromatogramme de la purification de la solution acide chlorhydrique de $TiCl_3$, c'est-à-dire les gammes des éléments éliminés par élution et fixation (*fig.* 2).

Ce chromatogramme exprime la normalité de la solution chlorhydrique employée respectivement à la fixation, au lavage et à l'élution :

1° charge, fixation de la solution de $TiCl_3$ à purifier (11 N HCl);

2° lavage (10 N HCl);

3° élution (9 N HCl).

Les éléments des groupes noté « A » (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, W^{6+}, Zr^{4+}, Mo^{6+}, etc.) sont retenus par la résine car ils ont une faible constante d'élution.

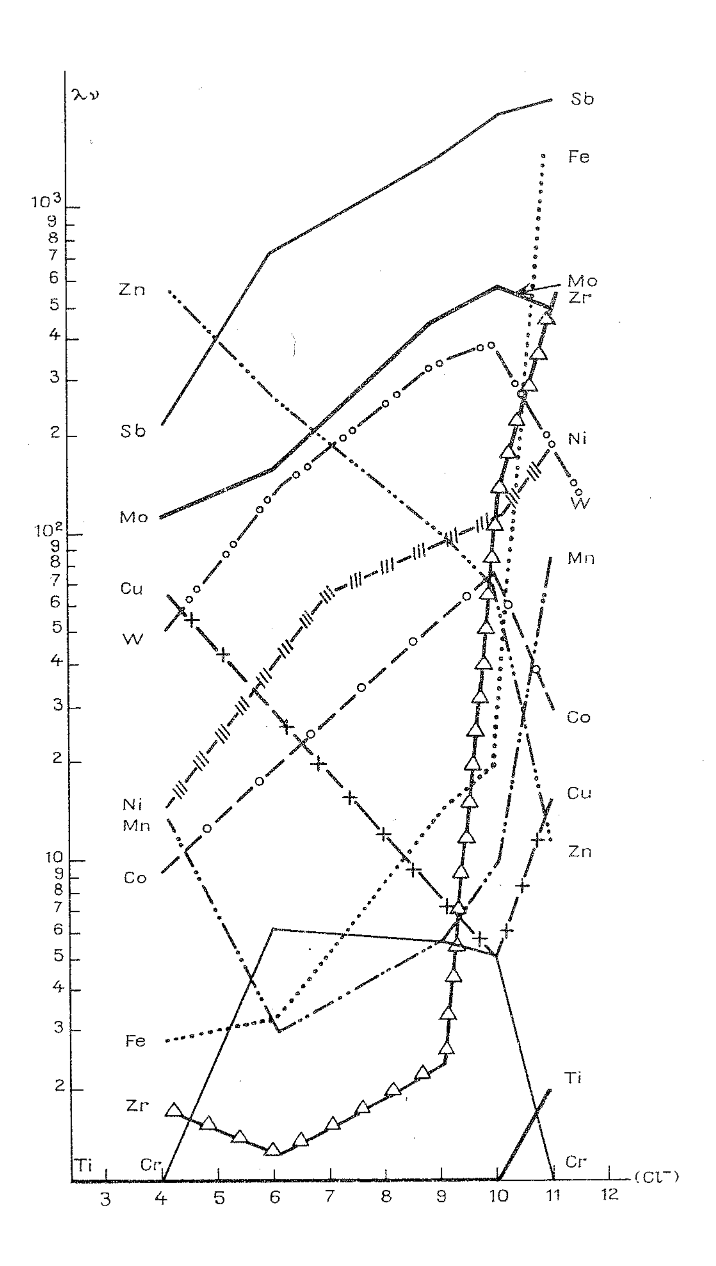


Fig. 1. — Coefficients limites de partage à 20°C en milieu HCl-TiCl, sur la résine échangeuse d'anion « Dowex 1 X 10 » (200-400 mesh).

Les éléments du groupe « C » (les alcalins, alcalino-terreux, terres rares, Sc^{3+}, Cr^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, V^{4+}, etc.) ayant une constante d'élution élevée sont entraînés dès le début; le lavage avec une solution HCl 10 N accélère l'élution.

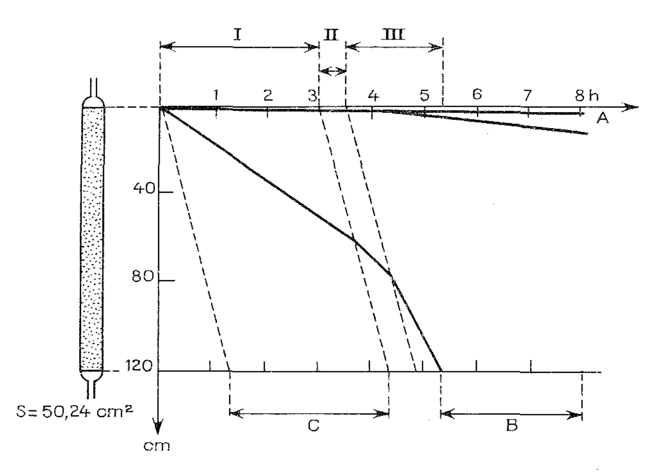


Fig. 2. — Chromatogramme de purification du $TiCl_3$ en milieu HCl sur la résine échangeuse d'anion « Dowex 1 X 10 » (200-400 mesh). I, Charge 11 N (1 500 ml); II, lavage 10 N (HCl) (400 ml); III, élution 9 N (HCl); A, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, W, Zr^{4+}, Mo, etc.; B, Ti^{3+}; C, alcalins, alcalino-terreux, terres rares, Sc^{3+}, Cr^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, V^{4+}, etc.

La solution du $TiCl_3$ groupe « B » peut être recueillie après 5 h 30 mn, pendant 90 mn (données valables pour une colonne ayant un lit de 120 cm de longueur et la section de 50,24 cm²).

La solution de $TiCl_3$ ainsi purifiée peut servir à préparer le titane métallique ultra-pur par voie électrochimique.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) K. A. KRAUS et F. NELSON, *Actes de la Conférence internationale sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, VII, 1956, p. 130-144.

(2) K. A. KRAUS, F. NELSON et G. W. SMITH, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 11.

Centre d'Études de Chimie métallurgique, C.N.R.S., 15, rue Georges-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine;
Laboratoire de Chimie physique, Université Paris-VII, 2, place Jussieu, 75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de polyphényléthylènes et interférences avec le récepteur œstrogène d'utérus de Souris.* Note (*) de **Jean-François Miquel, Annie Sekera** et **Thierry Chaudron**, présentée par M. Alain Horeau.

Nous décrivons la voie d'accès à la bis-(p-hydroxy phényl)-3.3 phényl-2 propène-2 amine, proposée pour la chromatographie d'affinité. Nous présentons les structures de ses dérivés. Leur capacité à inhiber la fixation de l'oestradiol sur le récepteur cytoplasmique de l'utérus de Souris est indiquée.

We describe the way to get bis-(p-hydroxy phenyl)-3,3 phenyl-2 propene-2 amine proposed for affinity chromatography. We show the structures of its derivatives. Their ability to inhibit the œstradiol fixation on the cytoplasmic receptor of Mouse uterus is indicated.

Cette Note décrit la synthèse de dérivés du triphényléthylène et donne les valeurs indicatives de leurs affinités relatives pour le récepteur œstrogène du cytoplasme d'utérus de Souris [1].

Le bis-(p-méthoxy phényl)-3.3 phényl-2 acrylonitrile résulte de la condensation entre la diméthoxy-4.4′ benzophénone et le carbanion préparé par action de l'amidure de sodium sur le cyanure de benzyle dans le benzène [2], F 159°. Les dibenzyl- et allyloxy-4.4′ benzophénones ne se condensent pas dans ces mêmes conditions. Avec le N-méthyl phénylacétamide, aucune réaction ne s'effectue lorsque la benzophénone est substituée en position para par des groupes acétoxy-, méthoxy-, allyloxy- ou triméthylsilyloxy-, en présence d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide ou de n-butyl lithium dans le tétrahydrofuranne, alors que cette réaction a bien lieu [3] avec la benzophénone.

La déméthylation du bis-(p-méthoxy phényl)-3.3 phényl-2 acrylonitrile est réalisée en maintenant 3 h à 230° le mélange de 7,2 g de di-éther méthylique et de 10 g de chlorure de pyridinium [4]. Après hydrolyse et extraction par l'éther diéthylique, le produit obtenu **13** est cristallisé dans l'acide acétique/eau (9/1); il est jaune pâle, λ_{max} : 241 nm, ε 25 650, Rdt = 90 %. L'acétylation des hydroxyles phénoliques donne le dérivé di-acétoxylé correspondant, F 163° (éthanol 96°) $C_{23}H_{19}NO_4$ Calc. (%) : C, 75,56; H, 4,78 - Tr. (%) : C, 75,39; H, 4,79. Le bis-(p-hydroxy phényl)-3.3 phényl-2 acrylamide n'est pas obtenu par déméthylation du dérivé correspondant et ceci quelles que soient les modifications apportées aux conditions expérimentales : température, temps de contact, proportion des réactifs, utilisation de la quinoléine comme solvant. Le triéthylène-glycol potassique utilisé à la place du chlorure de pyridinium conduit par l'hydrolyse de la fonction amide à l'acide bis-(p-méthoxy phényl)-3.3 phényl-2 acrylique qui reste inchangé par l'action prolongée de ce réactif. Cet acide est décarboxylé par le chlorure de pyridinium : on obtient alors l'analogue méthoxylé de **12**.

L'hydrogénation en autoclave d'une solution dans le tétrahydrofuranne de 10 g de bis-(p-hydroxy phényl)-3.3 phényl-2 acrylonitrile en présence de nickel activé préparé selon Raney, sous 20 kg/cm² de pression, durant 2 h à 20°C, donne après filtration et évaporation du solvant la bis-(p-hydroxy phényl)-3.3 phényl-2 propène-2 amine, produit rouge, **14**; Rdt : 30 % λ_{max} 238 nm, ε = 17 350. Lorsqu'une solution méthanolique de 1 g d'amine et d'anhydride acétique est chauffée à reflux durant 24 h, on obtient l'acétamide que l'on purifie par chromatographie sur une colonne d'alumine acide (éluant : méthanol/tétrahydrofuranne 2/3), Rdt : 55 %.

TABLEAU I

Structure des composés entrant en compétition avec l'œstradiol sur le récepteur cytoplasmique. Résultats.

$(R_1C_6H_4)_2C{=}C(R_2)CH(CH_3)_2$			F°	$\frac{IC_{50}\text{ œstradiol}}{IC_{50}\text{ compétiteur}}$ œstradiol = 1	Analyse calc.% tr. %	
N°	R_1	R_2			C	H
1	OH	H	166	0,07	80,31 79,00	7,08 7,10
2	OAc	H	68-70	0,07	74,53 74,20	6,55 6,59
3	OH	Cl	169	0,5	70,71 70,52	5,89 5,89
4	$(HO{-}C_6H_4)_2C{=}$ (H) cyclohexyl (H)		227	0,003	80,81 80,27	7,85 7,72
$(R_1C_6H_4)_2C{=}R_2$			F°	$\frac{IC_{50}\text{ œstradiol}}{IC_{50}\text{ compétiteur}}$	Analyse calc.% tr. %	
N°	R_1	R_2			C	H
5	OH	4 (cycle)	115	0	80,95 81,19	6,34 6,96
6	OH	5 (cycle)	197	0,3	81,17 80,50	6,81 6,80
7	OH	6 (cycle)	235	0,3	81,39 81,40	7,19 7,20
8	OAc	6 (cycle)	139	0,1	75,38 75,23	7,15 7,24
9	OH	7 (cycle)	195-198	0,1	référence (8)	
10	OAc	″ (cycle)	98-101	0	″	″
11	OCH_3	″ (cycle)	64-66	0	″	″

La technique utilisée pour mesurer l'affinité relative de ces dérivés pour le récepteur cytoplasmique d'utérus de Souris, est celle d'adsorption sur charbon dextran [(5), (6), (7)].

Afin de vérifier que ce mode d'hydrogénation est bien spécifique de la fonction nitrile et ne touche pas à la liaison éthylénique, nous avons préparé la bis-(*p*-méthoxy phényl)-3.3 phényl-2 propylamine à partir du nitrile correspondant, obtenu par action du bromure d'anisylmagnésium sur le *p*-méthoxy phényl-3 phényl-2 acrylonitrile.

UV : λ max 234 nm
ε 11750
Rf : 0,6

UV : λ max 238 nm
ε 18400
Rf : 0,9

E° : 230 sous 0,3 mmHg, $C_{23}H_{25}NO_2$ Calc. % : C, 79,53; H, 7,20; N, 4,03; Tr. (%) : C, 79,40; H, 7,19; N, 3,79. L'analyse chromatographique est faite sur plaque de cellulose « MN 300 » imprégnée de paraffine, le solvant utilisé est le mélange butanol/acide acétique/eau (4/1/5), la détection se fait sous lumière ultraviolette.

TABLEAU II

Structure des composés entrant en compétition avec l'œstradiol sur le récepteur cytoplasmique. Résultats

N°	R_2	F°	IC_{50} œstradiol / IC_{50} compétiteur (œstradiol = 1)	Analyse { Calc. (%) / Tr. (%) } C	H	N
12	H	173	0,4	83,33 83,43	5,55 5,50	–
13	CN	241	~ 0,3	80,50 80,54	4,80 4,88	–
14	CH_2-NH_2	110-112	~ 0,3	79,49 79,40	5,99 6,08	4,41 4,54
15	$CH_2-NHCOCH_3$	100	~ 0,4	76,88 76,88	5,87 5,62	–
16	$CH_2NHCO-(CH_2)_5NHCOO-C_6H_5$	63	~ 0,3	74,46 73,80	6,38 6,03	–

~ environ.

Les tableaux I et II présentent les structures des molécules ainsi qu'une indication de leurs affinités relatives pour le récepteur œstrogène du cytoplasme d'utérus de Souris. Ces affinités sont importantes lorsque les hydroxyles sont libres. L'acétylation réduit l'affinité relative (composé **8**): la méthylation l'annule (composé **11**).

L'hydrogénation de la double liaison du composé 7 (« cyclofényl ») conduit au composé **4** qui perd son affinité pour le récepteur; la variation de la dimension du cycle (tableau I) conduit du cyclobutane **5** inactif au cycloheptane **9** ayant perdu son affinité par rapport au cyclopentane **6** et au cyclohexane **7**.

Les substances de la série du triphényl-éthylène possédant deux hydroxyles libres sur les noyaux du carbone α présentent également une affinité. Tous ces composés ont des activités faibles sur la croissance de l'utérus ou dans le test d'Allen Doisy, de l'ordre du millième de celle de l'œstradiol ([9]). Se trouvent ainsi confirmées par des méthodologies nouvelles des hypothèses seulement en partie vérifiables par des essais sur l'animal, il y a 20 ans. Les hydroxyles des noyaux fixés sur le carbone α de l'éthylène suffisent pour induire une affinité du même ordre que celle de l'œstradiol mais ne suffisent pas à provoquer une réaction biologique chez l'animal. Les hydroxyles fixés sur les noyaux benzéniques en α et en β (cas du diéthyl-stilboestrol) créent les conditions nécessaires pour l'affinité et l'activité ([10]). Seront publiés dans un autre mémoire les résultats de l'association spécifique de ces composés avec la glutamate déshydrogénase, la 15-OH prostaglandine déshydrogénase, la prostaglandine synthétase, ainsi que leur analyse cristallographique.

L'addition de bras sur l'amine **14** ne modifie pas l'affinité; on conclut de ces premiers essais qu'il peut être intéressant de préparer des colonnes de chromatographie. L'expérience est en cours.

(*) Séance du 21 novembre 1977.

([1]) J. F. MIQUEL, E. H. BARANY et W. MULLER, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 117, n° 3-4, 1958, p. 262.
([2]) Ng. Ph. BUU-HOI et J. LECOCQ, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 641.
([3]) E. M. KAISER, D. M. VON SCHRILTZ et C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 33, n° 11, 1968, p. 4275.
([4]) R. BUCOURT, D. HAINAUT, J. C. GASE et G. NOMINE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1920.
([5]) S. G. KORENMAN, *Steroids*, 13, 1, 1969, p. 163.
([6]) J. P. RAYNAUD, C. BONNE, M. M. BOUTON, M. MOGUILLEWSKY, D. PHILIBERT et G. AZADIAN-BOULANGER, *J. Steroid-Biochemistry*, 6, 1975, p. 615.
([7]) J. P. RAYNAUD, *Actualités pharmacologiques* (J. CHEYMOL, J. R. BOISSIER et P. LECHAT, éd., Masson et Cie, Paris), 1977, p. 49-64.
([8]) Brevet anglais, n° 971, 1964, p. 908.
([9]) J. F. MIQUEL, H. WAHLSTAM, K. OLSSON et B. SUNDBECK, *J. Med. Chem.*, 6, 1963, p. 774.
([10]) J. F. MIQUEL, *Tetrahedron*, 8, 1960, p. 205.

C.N.R.S.-C.E.R.C.O.A., 2 à 8, *rue Henry-Dunant*,
B.P. n° 28, 94320 *Thiais*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Fonctions de corrélation des vitesses rotationnelles pour les molécules toupies symétriques à l'état gazeux par spectrographie infrarouge.* Note (*) de

Nguyen-Van-Thanh, Claude Brodbeck et **Inga Rossi,** présentée par M. Paul Laffitte.

La fonction de corrélation des vitesses rotationnelles $\langle \dot{\mathbf{u}}(0)\,\dot{\mathbf{u}}(t)\rangle$ a été calculée pour les transitions dipolaires de vibration-rotation des molécules toupies symétriques à l'état gazeux. Un formalisme purement quantique a été utilisé. Des résultats théoriques sont donnés pour les molécules CH_3F et CHF_3.

The rotational velocity correlation function $\langle \dot{\mathbf{u}}(0)\,\dot{\mathbf{u}}(t)\rangle$ is evaluated for vibration-rotation dipole moment transitions of symmetrical top molecules in the gas phase. A purely quantum-mechanical formalism is used. The theoretical results are given for CH_3F and CHF_3 molecules.

La fonction d'autocorrélation (FAC) du moment dipolaire $\langle \mathbf{u}(0)\,\mathbf{u}(t)\rangle$ et celle des vitesses rotationnelles $\langle \dot{\mathbf{u}}(0)\,\dot{\mathbf{u}}(t)\rangle$ jouent un rôle important dans l'étude des processus de réorientation moléculaire. Des études relatives à la détermination de la FAC des vitesses rotationnelles ont été publiées pour la molécule $CHCl_3$ [(1), (2)] dans l'infrarouge lointain.

Dans la présente Note, nous nous proposons de déterminer l'expression analytique de la FAC des vitesses rotationnelles pour les transitions dipolaires de vibration-rotation des molécules toupies symétriques à l'état gazeux. Une application sera faite pour les molécules de symétrie ternaire CH_3F et CHF_3.

A. Gerschel et coll. (1) ont montré que les fonctions de corrélation $\langle \mathbf{u}(0)\,\mathbf{u}(t)\rangle$ et $\langle \dot{\mathbf{u}}(0)\,\dot{\mathbf{u}}(t)\rangle$ contiennent en principe la même information sur les fluctuations du moment dipolaire, mais en pratique la nature des mouvements de réorientation aux temps courts est mieux visualisée par la décroissance initiale de la fonction de corrélation $\langle \dot{\mathbf{u}}(0)\,\dot{\mathbf{u}}(t)\rangle$; $\mathbf{u}(t)$, étant le vecteur unitaire porté par le moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}(t)$ de la molécule isolée.

FAC DU MOMENT DIPOLAIRE. — La FAC normalisée du moment dipolaire

$$\varphi(t) = \langle \mathbf{u}(0)\,\mathbf{u}(t)\rangle / \langle \mathbf{u}(0)\,\mathbf{u}(0)\rangle,$$

pour une bande de vibration-rotation parallèle de type A_1 d'une molécule toupie symétrique peut s'écrire (3) :

$$\varphi(t) = \frac{\sum_{\substack{J,K\\J',K'}} \rho_R^{(0)} \exp(i\,\omega_R\,t)\,|\langle J, K\,|\,\mathbf{u}\,|\,J', K'\rangle|^2 . F_{v,v'}(R)}{\sum_{\substack{J,K\\J',K'}} \rho_R^{(0)}\,|\langle J, K\,|\,\mathbf{u}\,|\,J', K'\rangle|^2 . F_{v,v'}(R)} \tag{1}$$

(avec R = J, K), en supposant qu'il n'y a pas de recouvrement de bandes. La fréquence angulaire rotationnelle ω_R est définie par

$$\omega_R = \hbar^{-1}\,[E_R(J', K', v') - E_R(J, K, v)].$$

Comme la condition $\hbar\,\omega/(kT) \gg 1$ est toujours vérifiée pour les bandes rovibrationnelles étudiées, seuls les éléments $\rho_R^{(0)}$ des composantes rotationnelles de la matrice densité figurent

dans l'équation (1). A défaut de données expérimentales, le terme de couplage $F_{v,v'}(R)$ est supposé égal à l'unité quel que soit R. La relation (1) devient alors :

$$\varphi(t) = \frac{\sum_{\substack{J,K\\J',K'}} \rho_R^{(0)} \exp(i\,\omega_R\,t) \left| \langle J, K \,|\, \mathbf{u} \,|\, J', K' \rangle \right|^2}{\sum_{\substack{J,K\\J',K'}} \rho_R^{(0)} \left| \langle J, K \,|\, \mathbf{u} \,|\, J', K' \rangle \right|^2}. \tag{2}$$

TABLEAU

Constantes moléculaires de CH_3F *et* CHF_3 (cm^{-1})

	$^{12}CH_3F$ (5) (ν_3)	$^{12}CHF_3$ (7) ($2\,\nu_1$)
ν^0	1 048,610 767	5 949,483
B″	0,851 794 25 (6)	0,345 201 05 (8)
B′	0,840 500	0,345 05
A″ ou C″	5,182 009 (6)	0,188 86 (8)
A′ ou C′	5,172 199	0,188 61
(A′-A″) ou (C′-C″)	−0,009 81	-25.10^{-5}
D''_J	$2{,}009.10^{-6}$ (6)	$3{,}779 .10^{-7}$ (8)
D'_J	$1{,}85 .10^{-6}$	$3{,}7 .10^{-7}$
D''_{JK}	$14{,}66 .10^{-6}$ (6)	$-6{,}037\,5.10^{-7}$ (8)
D'_{JK}	$19{,}2 .10^{-6}$	$-6{,}037\,5.10^{-7}$
D''_K	$70{,}33 .10^{-6}$ (6)	$3{,}27 .10^{-7}$ (3)
D'_K-D''_K	$-4{,}8 .10^{-6}$	0

FAC DES VITESSES ROTATIONNELLES. — En utilisant la relation générale suivante [4] :

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{u}(0)\,\mathbf{u}(t) \rangle = - \langle \dot{\mathbf{u}}(0)\,\dot{\mathbf{u}}(t) \rangle,$$

la FAC normalisée des vitesses rotationnelles

$$\psi(t) = \langle \dot{\mathbf{u}}(0)\,\dot{\mathbf{u}}(t) \rangle / \langle \dot{\mathbf{u}}(0)\,\dot{\mathbf{u}}(0) \rangle,$$

pour une bande de vibration-rotation de type A_1 d'une molécule toupie symétrique peut s'écrire :

$$\psi(t) = \frac{\sum_{\substack{J,K\\J',K'}} \omega_R^2\,\rho_R^{(0)} \exp(i\,\omega_R\,t) \left| \langle J, K \,|\, \mathbf{u} \,|\, J', K' \rangle \right|^2}{\sum_{\substack{J,K\\J',K'}} \omega_R^2\,\rho_R^{(0)} \left| \langle J, K \,|\, \mathbf{u} \,|\, J', K' \rangle \right|^2}. \tag{3}$$

Les règles de sélection, les fréquences des transitions rovibrationnelles ainsi que les éléments matriciels $\langle J, K \,|\, \mathbf{u} \,|\, J', K' \rangle$ relatifs à une bande de type A_1 d'une molécule toupie symétrique sont donnés dans [3].

Rappelons que les relations (2) et (3) impliquent les hypothèses suivantes :

(*a*) pas de recouvrement de bandes;

(*b*) la condition $\hbar\omega(kT)^{-1} \gg 1$ est toujours vérifiée pour les bandes de vibration-rotation (infrarouge proche) de telle sorte que $\rho^{(0)}_{v',R'}$ peut être négligé devant $\rho^{(0)}_{v,R}$;

(*c*) les transitions induites par collision sont négligeables pour des gaz très peu denses où la rotation est quasi libre;

(*d*) les raies rovibrationnelles sont supposées être infiniment fines. Nous n'avons pas tenu compte de la largeur réelle des raies.

Dans un stade ultérieur, nous tiendrons compte des transitions induites par collision ainsi que de la largeur réelle des raies.

Sur les figures 1 et 2 sont représentées les courbes théoriques calculées à partir des relations (2) et (3), relatives aux parties réelles $\mathrm{Re}\,\varphi(t)$ et $\mathrm{Re}\,\psi(t)$ pour les transitions dipolaires de vibration-rotation ν_3 de CH_3F et $2\nu_1$ de CHF_3. Les constantes moléculaires de CH_3F et CHF_3 sont rassemblées dans le tableau.

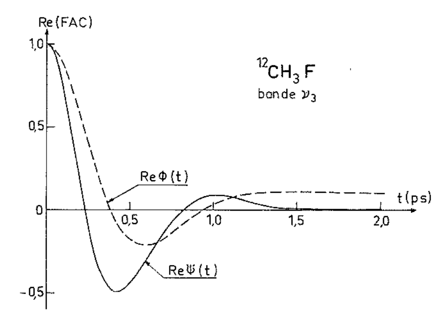


Fig. 1. — Parties réelles des fonctions de corrélation théoriques du moment dipolaire $\varphi(t)$ et des vitesses rotationnelles $\psi(t)$ pour la bande ν_3 de CH_3F à 9,7 μ (T = 300 K).

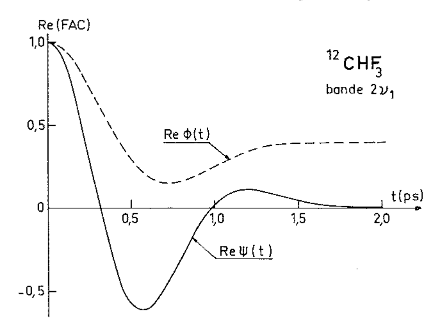


Fig. 2. — Parties réelles des fonctions de corrélation théoriques du moment dipolaire $\varphi(t)$ et des vitesses rotationnelles $\psi(t)$ pour la bande $2\nu_1$ de CHF_3 à 1,7 μ (T = 300 K).

Les figures 1 et 2 montrent que pour des temps très courts ($t < 0,5$ ps) la décroissance initiale de $\mathrm{Re}\,\psi(t)$ est plus rapide que celle de $\mathrm{Re}\,\varphi(t)$ et en particulier dans le cas de la molécule de fluoroforme. Par contre $\mathrm{Re}\,\psi(t)$ s'amortit plus rapidement que $\mathrm{Re}\,\varphi(t)$ et il est alors difficile d'extraire de $\mathrm{Re}\,\psi(t)$ des informations sur les mouvements moléculaires aux temps longs ($t > 1$ ps).

En conclusion, il est possible d'étudier les mouvements réorientationnels aux temps courts, en interprétant les spectres de vibration-rotation des molécules toupies symétriques en termes de fonction de corrélation des vitesses rotationnelles.

(*) Séance du 19 décembre 1977.
(1) A. Gerschel, I. Darmon et C. Brot, *Mol. Phys.*, 23, 1972, p. 317.
(2) G. J. Evans, *Spectrochim. Acta*, 33 A, 1977, p. 699.
(3) M. Cattani, Nguyen-Van-Thanh et I. Rossi, *J. Phys.*, 34, 1973, p. 239.
(4) J. P. Hansen et I. R. McDonald, *Theory of Liquids*, Academic Press, 1976, p. 208.
(5) S. M. Freund, G. Duxbury, M. Romheld, J. T. Tiedje et T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.*, 52, 1974, p. 38.
(6) G. Graner, *Mol. Phys.*, 31, 1976, p. 1833.
(7) I. Rossi, Nguyen-Van-Thanh et C. Haeusler, *Can. J. Phys.*, 47, 1969, p. 3319.
(8) T. E. Sullivan et L. Frenkel, *J. Mol. Spectrosc.*, 39, 1971, p. 185.

Laboratoire d'Infrarouge, associé au C.N.R.S.,
Université de Paris-Sud, Bât. 350, 91405 *Orsay.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE APPLIQUÉE. – *Influence de la pression partielle en dioxyde de carbone sur la cinétique de dissolution du marbre par les eaux agressives*. Note (*) de **Gérard Dorange** et **Annie Guetchidjian,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les auteurs ont étudié la vitesse de dissolution du marbre par une eau agressive, en présence d'une phase gazeuse constituée d'un mélange dioxyde de carbone-azote.

The authors have investigated the dissolution of marble by aggressive water in the presence of a gas-phase composed of a carbon dioxide nitrogen mixture.

Reprenant les travaux de C. Schmitt [1], mais en les abordant sous leur aspect cinétique, nous avons montré [[2], [3]], qu'en l'absence de phase gazeuse, l'attaque du marbre par une eau agressive :

$$CaCO_3 + CO_2, H_2O \leftrightarrows Ca(HCO_3)_2,$$

était dans une première étape, contrôlée par un phénomène de diffusion et pouvait se représenter par une équation de la forme

$$\frac{d}{dt}[Ca^{2+}] = k[[Ca_e^{2+}] - [Ca^{2+}]],$$

où $[Ca^{2+}]$ désigne la concentration molaire en calcium à l'instant t et $[Ca_e^{2+}]$ la concentration molaire en calcium que devrait avoir la solution si elle était à l'équilibre au pH considéré.

La littérature de ces 10 dernières années [[4] à [14]], faisant apparaître un certain nombre d'études relatives à la dissolution de la calcite par une eau agressive en présence d'une phase gazeuse contenant du dioxyde de carbone à pression partielle contrôlée, et les interprétations données étant parfois différentes, nous avons poursuivi nos travaux en cherchant à déterminer l'influence éventuelle de la pression partielle du dioxyde de carbone sur la vitesse de dissolution du marbre par les eaux douces.

Partie expérimentale. – La cellule de mesure contenant une solution d'hydrogénocarbonate de calcium plonge dans un bain thermorégularisé à 25°C.

La pression partielle de dioxyde de carbone est fixée en réglant les débits gazeux par des vannes et des rotamètres; sa valeur est déterminée par chromatographie en phase gazeuse.

Dès que le pH de la solution est stabilisé, on introduit rapidement dans le réacteur, 20 g de marbre de granulométrie connue (module 25-26 des normes AFNOR). La solution est alors agitée et la teneur en calcium dissous ainsi que la valeur correspondante du pH déterminés à intervalles de temps réguliers.

Résultats. – 1° Connaissant :

la constante K'_1 relative aux concentrations molaires et se rapportant à la première dissociation de l'acide carbonique

$$K'_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2, H_2O]};$$

l'équation d'électroneutralité

$$2[Ca^{2+}]+[H_3O^+]=[HCO_3^-]+2[CO_3^{2-}]+[HO^-],$$

qui, dans le cas particulier des eaux d'alimentation où le pH demeure inférieur à 8,5 se réduit à : $2[Ca^{2+}]=[HCO_3^-]$ l'application de la loi de Henry $[CO_2, H_2O]=H.p\text{-}CO_2$ (H, coefficient de Henry; p-CO_2, pression partielle du dioxyde de carbone) permet d'exprimer la concentration molaire en calcium en fonction du pH par la relation :

$$[Ca^{2+}]=\frac{K'_1}{2}.H.p\text{-}CO_2.\frac{I}{[H_3O^+]}.$$

La pente de la droite $Ca^{2+}=f(1/H_3O^+)$ doit donc croître avec la pression partielle en dioxyde de carbone; ce que confirment les résultats expérimentaux obtenus pour les différentes valeurs de p-CO_2 (*fig.* 1).

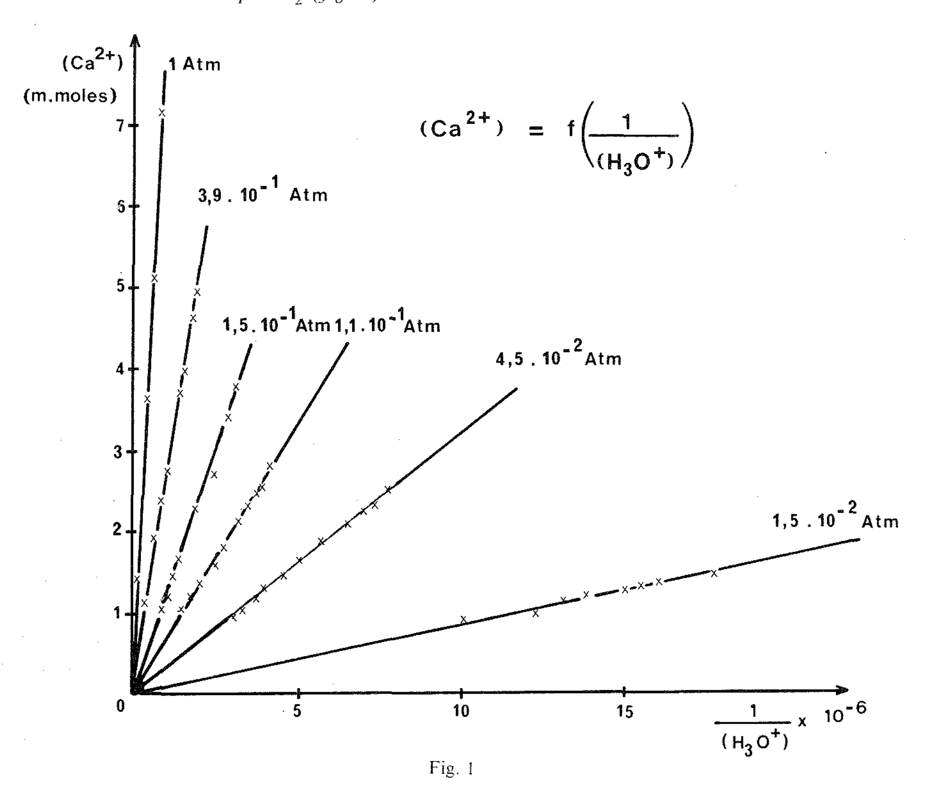


Fig. 1

2° Le tracé des variations de la teneur en calcium avec le temps permet de déduire la courbe dérivée : $d[Ca^{2+}]/dt=f(t)$ et la connaissance du pH de déterminer la concentration Ca_e^{2+} en calcium que devrait avoir la solution si elle était à l'équilibre au pH considéré.

Pour les faibles pressions partielles, nous remarquons, en début d'expérience, que pratiquement la concentration en calcium varie linéairement avec le temps, la pente étant d'autant plus forte que la pression partielle est plus élevée (*fig.* 2).

3° Au-delà de cette période, qui n'excède pas 45 mn, les résultats obtenus en portant $d[Ca^{2+}]/dt$ en fonction de $[[Ca_e^{2+}]-[Ca^{2+}]]$ pour différentes valeurs de p-CO_2 sont semblables à ceux déjà rencontrés en l'absence de phase gazeuse [(2), (3)]. Jusqu'à une valeur proche de l'équilibre, l'équation de diffusion

$$v=\frac{d[Ca^{2+}]}{dt}=k[[Ca_e^{2+}]-[Ca^{2+}]],$$

est vérifiée, puis la vitesse de dissolution décroît au fur et à mesure que l'on se rapproche de cet équilibre.

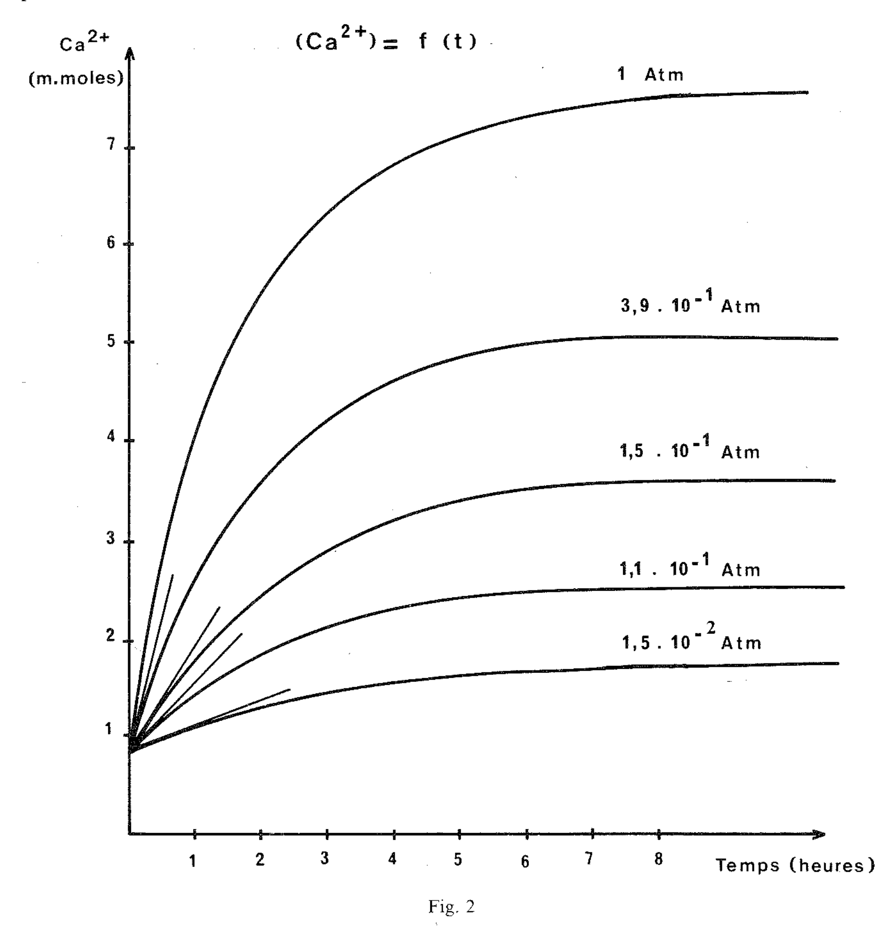


Fig. 2

Le tableau rassemble les valeurs de k ainsi obtenues pour différentes pressions partielles de dioxyde de carbone.

On note que k augmente légèrement lorsque p-CO_2 croît; les fluctuations autour d'une valeur moyenne pour chaque série d'expériences étant liées aux difficultés expérimentales inhérentes à la fixation de la vitesse d'agitation, à la connaissance de la surface réelle des grains de marbre et aux légères variations de pression.

TABLEAU

p-CO_2 (atm)	Ca^{2+} initial (mmoles)	pH initial	k (h^{-1})
$1,66.10^{-2}$	0,85	6,73	0,14
$2,36.10^{-2}$	0,80	6,64	0,15
$2,22.10^{-2}$	0,88	6,70	0,17
$5\ .10^{-2}$	0,84	6,23	0,13
$5,4\ .10^{-2}$	0,98	6,35	0,16
$4,9\ .10^{-2}$	0,96	6,34	0,16
0,12	0,85	5,99	0,15
0,11	0,82	5,90	0,16
0,09	0,86	6,12	0,16
0,15	0,87	5,87	0,17
0,16	0,91	5,89	0,17
0,14	0,85	5,92	0,19
0,36	0,89	5,53	0,16
0,37	0,87	5,51	0,18
0,49	0,94	5,24	0,15
1,02	0,85	5,07	0,23
1,2	0,44	4,47	0,19
1,01	0,85	5,06	0,20

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) C. SCHMITT, *Thèse*, Rennes, 1955.
(2) G. DORANGE, B. BARIOU et M. LE GUYADER, *Trib. Cebedeau*, 379-380, 1975, p. 265.
(3) G. DORANGE et B. BARIOU, *Trib. Cebedeau*, 403-404, 1977, p. 288.
(4) O. ERGA et S. G. TERJESEN, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 872.
(5) I. NESTAAS et S. G. TERJESEN, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 2101.
(6) I. NESTAAS et S. G. TERJESEN, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1968, p. 2111.
(7) I. NESTAAS et S. G. TERJESEN, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1968, p. 2519.
(8) R. A. BERNER et P. WILDE, *Amer. J. Sc.*, 272, 1972, p. 826.
(9) J. W. MORSE et R. A. BERNER, *Amer. J. Sc.*, 272, 1972, p. 840.
(10) J. W. MORSE, *Amer. J. Sc.*, 274, 1974, p. 97.
(11) R. A. BERNER et J. W. MORSE, *Amer. J. Sc.*, 274, 1974, p. 108.
(12) J. W. MORSE, *Amer. J. Sc.*, 274, 1974, p. 638.
(13) L. N. PLUMMER et T. M. L. MIGLEY, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1976, p. 191.
(14) E. L. SJOEBERG, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1976, p. 441.

Laboratoire de Chimie des Eaux B,
École nationale supérieure de Chimie, avenue du Général-Leclerc, 35000 *Rennes-Beaulieu.*

SPECTROCHIMIE. — *Influence des substituants en β sur les spectres ultraviolets de quelques dérivés de la tétraline. Comparaison avec des séries homologues.* Note (*) de **Bernard Vidal, Guy Bastaert** et **Jacques Brocard,** présentée par M. Georges Champetier.

Nous montrons que l'intensité du spectre ultraviolet de la tétraline est due à la tension exercée par le cycle. Dans ses dérivés obtenus par substitution en β se superpose à cette tension le caractère électroattracteur du substituant. Ceci fait décroître l'intensité. Une étude comparative de certains homologues de la série de l'indane et de la série benzylique montre la spécificité du comportement des dérivés de la tétraline.

We study the strain effect on tetralin ultraviolet spectrum and the β substituent effect in some of its derivatives. We compare this series with benzyl- and indan derivatives.

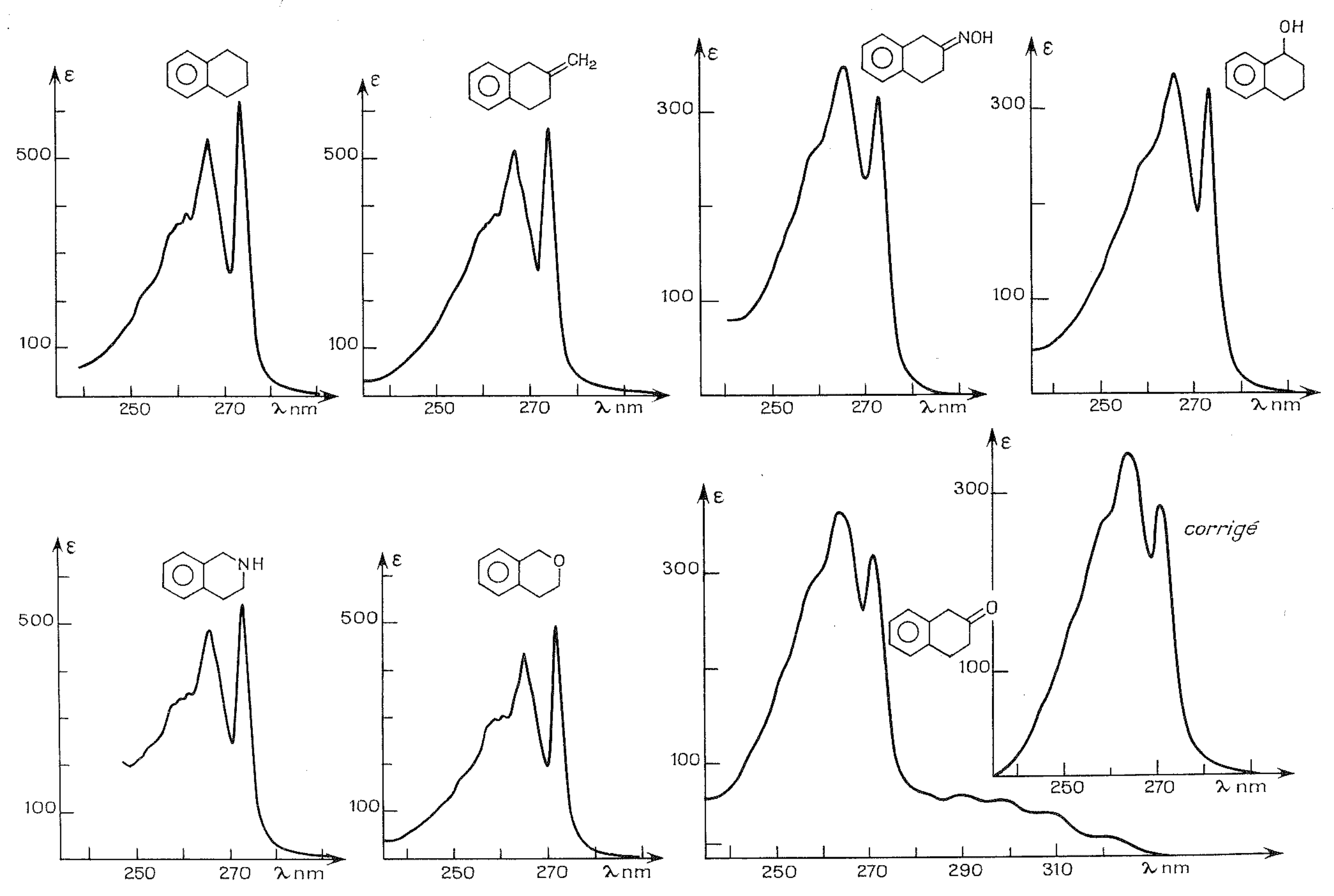
Les interactions entre le chromophore benzénique et un auxochrome en position β ont surtout fait l'objet d'études dans des séries de dérivés monosubstitués [(1), (2)]. Ces dérivés présentent une indétermination conformationnelle qui introduit un facteur aléatoire. Les composés bicycliques n'ont pas un tel inconvénient. Ils peuvent aussi permettre d'étudier l'effet que peut avoir l'interaction lointaine lorsqu'elle se transmet par deux voies dissymétriques.

La « bande secondaire » du chromophore benzénique se compose d'un système A qui intervient seul dans le benzène, et d'un système B qui se superpose au précédent, et met en jeu la bande *o-o* lorsque la symétrie D_{6h} du noyau est perturbée par un substituant [(3), (4)].

La tétraline, homologue disubstitué de l'orthoxylène, présente un spectre d'intensité beaucoup plus élevé, sa structure vibrationnelle est également modifiée. On peut attribuer cette exaltation à une tension induite par le cycle modifiant la géométrie du squelette σ et du nuage π. Ce dernier est ainsi plus perturbé dans la tétraline que dans l'orthoxylène. L'intensité de B croît donc et exalte l'intensité totale. Les calculs de C. S. Cheung (5) viennent à l'appui de cette interprétation. Ils montrent que la tension croît quand le cycle se rétrécit, or l'intensité augmente régulièrement dans la série tétraline, indane, benzocyclobutène, benzocyclopropène [(6), (7), (8)] et décroît pour le benzocycloheptène (9).

La présence d'un substituant en β affecte principalement l'intensité globale alors que dans les dérivés homologues monosubstitués, l'intensité maximale changeant peu, c'est la structure vibrationnelle qui paraît modifiée. L'origine de cette différence tient en ce que le système B est déjà très exalté dans la tétraline et masque le système A. Lorsque son intensité évolue, c'est donc aussi l'intensité totale et ε_m qui varient. Dans les dérivés benzyliques, la tension n'existant pas, B est peu intense. Lorsque son intensité croît, ses bandes apparaissent entre celles de A et modifient la structure vibrationnelle. Ces variations, étant de faible amplitude en valeur absolue, ne sont en général pas suffisantes pour exalter de façon notable l'ensemble du spectre.

L'expérience montre qu'un groupement $CH=CH_2$ en β a peu d'influence sur l'intensité de la bande secondaire. ε_1 passe de 540 pour la tétraline, à 515 pour le méthylène-2 (1.2.3.4-tétrahydronaphtalène). Le groupe $CH=CH_2$ n'est ni électroattracteur, ni électrodonneur. Cependant, les effets électroniques du $CH_2-\alpha$ sont alors partagés entre deux groupes insaturés et doivent être moins efficaces au niveau du système aromatique. On observe bien une décroissance de l'intensité.



Spectres dans le cyclohexane de la tétraline et de quelques-uns de ses dérivés.

La diminution du système B ($\varepsilon_1 = 487$, $\varepsilon_2 = 540$) pour la 1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine peut être attribuée au pouvoir électroattracteur de la fonction amine qui diminue les effets inductifs et hyperconjugatifs du méthylène α et élimine ainsi une partie de la perturbation qu'il exerce sur le noyau.

Dans l'isochromane le caractère électroattracteur du centre β est supérieur à celui d'une amine. Il est donc susceptible, d'après nos hypothèses, de provoquer une décroissance plus importante de l'intensité. On passe effectivement de $\varepsilon_1 = 540$, $\varepsilon_2 = 620$ pour la tétraline, à 435 et 495 pour cet éther. Le spectre de la β-tétralone a une intensité beaucoup plus faible ($\varepsilon_1 \# 340$, $\varepsilon_2 \# 280$, valeurs corrigées de la transition $n \rightarrow \pi^*$ sous-jacente). Cette valeur peu élevée est le fait d'un antagonisme encore plus marqué entre le $CH_2-\alpha$ et le $C=O$.

Dans le cas de l'oxime de la β-tétralone, où le centre β a un caractère électroattracteur plus faible mais proche de celui d'un $C=O$, l'intensité est analogue ($\varepsilon_1 = 360$, $\varepsilon_2 = 330$) à celle de la cétone et confirme la valeur corrigée obtenue précédemment.

Il convient de noter que l'intensité du système B décroît moins vite dans cette série cyclique que dans les dérivés homologues monosubstitués. En effet, lorsqu'on parcourt la série : éthylbenzène, benzylamine, alcool benzylique, méthylbenzylcétone, on obtient les valeurs $\varepsilon_{o\text{-}o}$ suivantes 215, 110, 90, 0 soit une décroissance de 50, 58 et 100 % alors que dans le cas présent pour la tétraline, le dérivé aminé, l'éther et la cétone on obtient 620, 540, 496, 280 soit une diminution de 13, 20 et 55 % pour la hauteur des pics *o-o*. On peut attribuer le faible taux de décroissance dans la série cyclique au fait que le centre électroattracteur exerce son influence de façon dissymétrique sur les densités π situées sur les carbones communs aux deux cycles. Ces deux densités, identiques dans la tétraline, sont plus élevées que dans le benzène ([5]). Or, le centre β a plus d'effet sur l'une que sur l'autre, il ne peut donc restaurer pleinement la symétrie des charges bien qu'il rapproche leurs densités de celles du chromophore isolé. Par contre, dans les dérivés benzyliques, où la perturbation s'exerce selon un axe de symétrie il est possible de trouver une fonction qui annule exactement les effets du méthylène sur le chromophore, comme dans les benzylcétones, ou l'acide phénylacétique ([10]), pour lesquels seul subsiste le système A.

Le cas de l'α-tétralol doit être dissocié des autres composés. Le substituant est introduit en α. L'intensité de la bande secondaire est de $\varepsilon_1 = 335$, $\varepsilon_2 = 320$, du même ordre que celle de la β-tétralone alors qu'elle devrait être proche de celle de l'isochromane. La position exocyclique de l'oxygène ne peut justifier cette intensité. La seule différence importante entre ce composé et les autres réside dans la disparition d'un hydrogène hyperconjugué et c'est certainement là l'origine du phénomène. Cette hypothèse est étayée par le fait que lorsqu'on substitue les hydrogènes α du toluène par des méthyles, l'intensité du système B décroît de façon régulière et très prononcée [([11]), ([12])].

La spécificité des dérivés de la tétraline est encore mise en évidence si on les compare à une l'indane, en effet, $\varepsilon_1 = 1\,350$, $\varepsilon_2 = 1\,550$ ([6]), pour l'indanone-2 $\varepsilon_1 = 1\,090$, $\varepsilon_2 = 1\,300$ et pour son oxime $\varepsilon_1 = 1\,135$, $\varepsilon_2 = 1\,540$. Les effets du centre attracteur en β sont presque négligeables devant la tension.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

([1]) J. TOURNON et M. ASHRAF EL BAYOUMI, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 5128.
([2]) B. VIDAL, P. DECOCK et P. GOUDMAND, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 317.
([3]) G. HERZBERG, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand C. Inc., New York, 1966, p. 555.

(4) J. PETRUSKA, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1111.
(5) C. S. CHEUNG, M. A. COOPER et S. L. MANATT, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 701.
(6) *U. V. Atlas of Organic Compounds*, II, 1966, Butterworths, Spectre D 3/3.
(7) M. P. CAVA et D. R. NAPIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2255.
(8) S. KORTE, *Thèse*, Cologne, 1968.
(9) W. R. MOORE, E. MARCUS, S. E. FENTON et R. T. ARNOLD, *Tetrahedron*, 5, 1959, p. 179.
(10) J. TOURNON et M. ASHRAF EL BAYOUMI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6396.
(11) I. B. BERLMAN, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, 2e édition 1971; (*a*) 113 (graphe 4 C); (*b*) 118 (graphe 6 C); (*c*) 121 (graphe 8 C).
(12) American Petroleum Institute, R. P. 44, série n° 6.

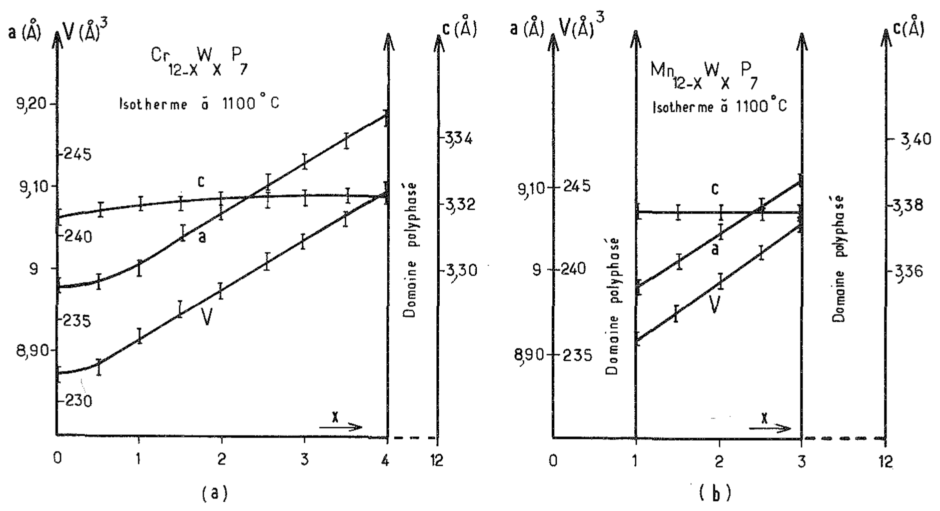
B. V. et G. B. : *Laboratoire de Physicochimie, C 2;*
J. B. : *Laboratoire de Chimie organique I,*
U.E.R. de Chimie, Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Phosphures ternaires du type* $Cr_{12}P_7$ *de tungstène et d'éléments* 3 *d* : $Cr_{12-x}W_xP_7$ *et* $Mn_{12-x}W_xP_7$. Note (*) de **Roland Guérin** et **Marcel Sergent,** présentée par M. Fernand Gallais.

Deux solutions solides $Cr_{12-x}W_xP_7$ ($0 \leq x \leq 4$) et $Mn_{12-x}W_xP_7$ ($1 \leq x \leq 3$) ont été isolées. Elles cristallisent dans la symétrie hexagonale, groupe spatial P $6_3/m$, structure-type $Cr_{12}P_7$. Les paramètres cristallographiques pour $x = 3$ sont $a = 9{,}129$ Å, $c = 3{,}322$ Å ($Cr_9W_3P_7$) et $a = 9{,}110$ Å, $c = 3{,}378$ Å ($Mn_9W_3P_7$).

Two solid solutions $Cr_{12-x}W_xP_7$ ($0 \leq x \leq 4$) *and* $Mn_{12-x}W_xP_7$ ($1 \leq x \leq 3$) *have been obtained. They crystallize in an hexagonal unit-cell of space group* P $6_3/m$, *with the* $Cr_{12}P_7$*-type structure. The unit-cell parameters for* $x = 3$ *are:* $a = 9.129$ Å, $c = 3.322$ Å ($Cr_9W_3P_7$) *and* $a = 9.110$ Å, $c = 3.378$ Å ($Mn_9W_3P_7$).

Dans une publication antérieure sur les systèmes M_2P-« W_2P » (M = élément 3 *d*), nous signalions l'existence de nouvelles phases de composition voisine de : $M_{1.3}W_{0.7}P$ (M = Cr, Mn) en soulignant toutefois qu'elles présentaient un déficit en tungstène [(1), (2)]. Dans ce travail, nous montrons que ces phases doivent en réalité se formuler $M_{12-x}W_xP_7$ et qu'elles dérivent structuralement du binaire $Cr_{12}P_7$ [(3), (4), (5)].



Variations des paramètres et du volume de la maille dans les systèmes : (*a*) $Cr_{12-x}W_xP_7$; (*b*) $Mn_{12-x}W_xP_7$.

La préparation de ces phosphures ternaires a été effectuée par diffusion à l'état solide à partir des éléments pulvérulents; les mélanges pastillés sont traités dans des tubes de silice scellés sous vide, à des températures de l'ordre de 1 100-1 200°C.

Les diagrammes X, sur compteur proportionnel (λ CuK_α), ont été indexés (tableau) à partir d'études radiocristallographiques (maille, groupe de symétrie, groupe de Laüe) sur des monocristaux préparés par synthèse directe à des températures de l'ordre de 1 300°C.

Les phases $M_{12-x}W_xP_7$ ont été obtenues uniquement avec le chrome et le manganèse :

— pour M = Cr, la solution solide est continue pour $0 \leq x \leq 4$;

— pour M = Mn, elle n'existe que pour $1 \leq x \leq 3$; l'éventuel binaire « $Mn_{12}P_7$ » n'a pu être préparé à 1 300°C.

Ces phases sont de symétrie hexagonale, groupe de Laüe $6/m$, groupe spatial $P\,6_3/m$, en accord avec les extinctions systématiques observées : $0\,0\,l$, $l = 2n + 1$, avec un nombre de motifs par maille Z = 1 : ce sont des phases de substitution (*fig.*) du chrome ou du manganèse par le tungstène dans la structure-type $Cr_{12}P_7$.

TABLEAU

Diagramme de diffraction X *de* $Cr_9W_3P_7$: *maille hexagonale,* ($a = 9{,}129$ Å, $c = 3{,}322$ Å)

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
1 0 0.......	7,910	7,906	5
2 0 0.......	3,951	3,953	3
1 0 1.......	3,065	3,063	25
2 1 0.......	2,990	2,988	15
3 0 0.......	2,637	2,635	15
2 2 0.......	2,281	2,282	20
2 1 1.......	2,222	2,222	100
3 1 0.......	2,194	2,193	45
3 0 1.......	2,065	2,065	45
2 2 1.......	1,880	1,881	25
3 1 1.......	1,829	1,830	10
4 1 0.......	1,724	1,725	20
4 0 1.......	1,701	1,699	3
0 0 2.......	1,661	1,661	25

Cette structure, très complexe, doit se formuler : Cr_9 (Py) Cr_3 (Tr) P_7 puisque le chrome y occupe à la fois des sites pyramidaux de phosphore (Py) et des sites tétraédriques (Tr) [(3), (4), (5)].

Les études structurales que nous avons réalisées sur des phosphures ternaires de molybdène (ou de tungstène), de structure-type Fe_2P ou Co_2P, montrent que ces éléments n'occupent que des sites pyramidaux de phosphore [(2), (6)]. Ainsi, on doit s'attendre, pour les phases $Cr_{12-x}W_xP_7$, à ce que le tungstène se substitue au chrome en site pyramidal de façon statistique, ce qui permet d'envisager, pour $Cr_9W_3P_7$, la formulation suivante : Cr_6 (Py) W_3 (Py) Cr_3 (Tr) P_7.

Des études Mössbauer effectuées sur $Cr_9Fe_3P_7$, isotype de $Cr_9W_3P_7$, indiquent par contre que le fer se substitue au chrome en site tétraédrique (7).

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) R. Guérin et M. Sergent, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 381.

(2) R. Guérin, *Thèse*, Rennes, 1976.

(3) T. Lundstrom, *Arkiv Kemi*, 31, 1969, p. 227.

(4) H. E. Baurecht, H. Boller et H. Nowotny, *Monatsch. Chem.*, 102, 1971, p. 373.

(5) H. K. Chun et G. B. Carpenter, *International Congress of Crystallography*, Amsterdam, août 1975.

(6) R. Guérin et M. Sergent, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 2820.

(7) R. Madar, J. P. Sénateur et R. Fruchart (à paraître).

Université de Rennes-Beaulieu, Laboratoire de Chimie minérale B, Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 254, *avenue du Général-Leclerc,* 35042 *Rennes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'isopropényl-9 anthracène. Comparaison du comportement en polymérisation cationique des vinyl, propényl et isopropényl anthracènes entre eux et avec les dérivés correspondants du benzène et du naphtalène.* Note (*) de **Jean Coudanne** et **Ernest Maréchal**, présentée par M. Georges Champetier.

L'isopropényl-9 anthracène a été synthétisé; il ne subit pratiquement aucune transformation en présence des amorceurs classiques de polymérisation cationique; par contre, le propényl-9 anthracène se polymérise. Le comportement de ces divers dérivés de l'anthracène est comparé à celui des dérivés correspondants du naphtalène et du benzène.

9-isopropenyl anthracene has been prepared. It is unchanged when treated by Lewis acids; on the other hand under the same conditions, 9-propenyl anthracene is polymerized. The various anthracene derivatives are compared to the corresponding derivatives of naphtalene and benzene. It appears that the polymerizability of anthracene derivatives is sterically controlled.

La structure du polyvinyl-9 anthracène a été étudiée par R. H. Michel [(1), (2)] qui, compte tenu des caractéristiques spectrales des polymères obtenus, a émis l'hypothèse que la polymérisation devait se faire à la fois par propagation normale :

$\sim CH_2—CH^{\oplus}$ + $CH_2=CH$ ⟶ $\sim CH_2—CH$ —— $CH_2—CH^{\oplus}$ **A**

et après réarrangement du carbocation :

$\sim CH_2—CH^{\oplus}$ ⟶ $\sim CH_2—CH$ ⊕

ce qui donne au polymère la structure suivante :

$\sim CH_2—CH=$ H $—CH_2—CH=$ H $\sim$ **B**

Ces travaux ont été repris par Laguerre et Maréchal (3) qui ont confirmé les observations spectrales, montré qu'elles dépendaient très fortement des conditions de polymérisation et constaté que la structure **B** ne se forme pas lorsque le vinyl-9 anthracène est substitué en position 10 par un méthyle.

Nous avons repris un ensemble de travaux sur ce sujet et constaté que le problème est beaucoup plus complexe qu'il n'apparaît *a priori*, la méthode de dosage infrarouge employée par Michel [(1), (2)] pour déterminer les proportions respectives de **A** et **B** pouvant être discutable, car il n'est pas certain que les bandes infrarouges à 13,2 et 13,7 μ soient carac-

téristiques des deux formes possibles du polymère. Dans le cadre de cette étude, nous avons été amenés à examiner divers dérivés de l'anthracène dont l'étude fait l'objet de cette Note.

1. SYNTHÈSE DE L'ISOPROPÉNYL-9 ANTHRACÈNE. — Il ne semble pas y avoir dans la littérature de description d'une synthèse simple de ce monomère que nous avons préparé en condensant le magnésien du bromo-9 anthracène avec l'acétone et en déshydratant le méthyl-1 (9 anthryl) 1 éthanol **C** ainsi obtenu. L'impossibilité de synthèse directe du magnésien du bromo-9 anthracène nous a conduits à utiliser une méthode d'entraînement dérivée de celle de Corvan et Beckler (4).

A une suspension de 15 g (0,058 mole) de bromo-9 anthracène dans 150 cm^3 d'éther, on ajoute 10 g (0,42 mole) de magnésium puis, en l'espace de 8 h, 94 g de dibromo-1.2 éthane en maintenant la solution au reflux. On ajoute alors un excès d'acétone à la solution et on maintient au reflux 0,5 h. Après hydrolyse et séparation de la phase organique, on obtient **C** avec un rendement de 50 % (F 136°C heptane). Par déshydratation de **C** sur sulfate acide de potassium, on obtient avec un rendement de 75 % l'isopropényl-9 anthracène **D** : F 79°C (heptane).

Les propényl-9 et vinyl-9 anthracènes déjà décrits dans la littérature ont été préparés à partir du formyl-9 anthracène et des magnésiens correspondants.

2. ÉTUDE DES POLYMÉRISATIONS CATIONIQUES. — Le vinyl-9 anthracène [(1), (3)] donne par amorçage cationique ($TiCl_4$) des polymères associant une dizaine de motifs monomères. Nous avons obtenu des résultats sensiblement analogues avec le propényl-9 anthracène. De plus, ces deux monomères se copolymérisent avec le styrène; par contre, tous nos essais de polymérisation et copolymérisation cationique de l'isopropényl-9 anthracène ont échoué quels que soient la température de polymérisation et l'amorceur ($TiCl_4$, H^+, BF_3). L'origine de cet échec doit très probablement être recherchée dans l'encombrement stérique dû aux hydrogènes en péri, encombrement qui a pour effet de rejeter le groupe isopropényle hors du plan du noyau aromatique et partant d'empêcher la formation d'un cation stable. Maréchal et coll. [(5)-(7)] ont déjà signalé la très grande diminution de réactivité des diméthyl-2.4 et triméthyl-2.4.6 styrènes et montré par une étude en RMN que cette diminution tirait son origine d'une déconjugaison due à l'encombrement en ortho. De plus, Mamedaliev et coll. (8) ont montré que la vitesse de polymérisation du diméthyl-2.6 isopropényl benzène était extrêmement faible.

Par ailleurs, Bunel (9) a montré que l'isopropényl naphtalène se dimérisait en présence de divers amorceurs dont $TiCl_4$ et que le propényl naphtalène se polymérisait mal avec de faibles rendements. Enfin, l'isopropényl styrène a une réactivité élevée en polymérisation cationique alors que le propényl styrène donne seulement des dimères (12).

Il apparaît donc les classements suivants :

du point de vue expérimental :

d'une part :

propényl styrène < propényl-1 naphtalène < propényl-9 anthracène;

d'autre part :

isopropényl-9 anthracène ≪ isopropényl-1 naphtalène < isopropényl styrène.

Par ailleurs, les déterminations qui ont été faites des rapports de réactivité permettent d'écrire :

styrène < vinyl-1 naphtalène ≪ vinyl-9 anthracène.

Il est intéressant de comparer ces classements à ceux obtenus à partir de calculs théoriques de chimie quantique : les valeurs entre parenthèses sont celles des énergies de stabilisation exprimées avec pour unité $\Delta\beta^2/\beta$ [([10]), ([11])] :

styrène (0,807) < vinyl-1 naphtalène (0,847) < vinyl-9 anthracène (0,924),

propényl styrène (0,788) < propényl-1 naphtalène (0,824)
< propényl-9 anthracène (0,891),

isopropényl styrène (0,908) < isopropényl-1 naphtalène (0,946)
< isopropényl-9 anthracène (1,019).

La comparaison des divers classements montre que les facteurs stériques jouent un rôle prédominant. En effet, les classements des monomères non substitués et des monomères substitués par un carbone en β du groupe vinyle sont identiques et en parfait accord avec les classements expérimentaux correspondants. Par contre, il y a inversion en ce qui concerne le classement des monomères substitués en α et c'est celui pour lequel la gêne stérique au niveau du groupe isopropényle doit être logiquement la plus grande (vinyl-9 anthracène) qui est le moins réactif alors que d'après son énergie de stabilisation sa réactivité devrait être très élevée.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

([1]) R. H. Michel, *J. Pol. Sc.*, A2, 1964, p. 2533.
([2]) R. H. Michel et W. P. Baker, *Polym. Letters*, 2, 1964, p. 163.
([3]) J. P. Laguerre et E. Maréchal, *Ann. Chim.*, 9, 1974, p. 163.
([4]) D. E. Pearson, D. Corvan et J. D. Beckler, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 504.
([5]) A. Anton, J. Zwegers et E. Marechal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1981.
([6]) J. Zwegers et E. Maréchal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1157.
([7]) E. Maréchal, *J. Macromol. Sc. Chem.*, A7, 1973, p. 433.
([8]) Yu. G. Mamedaliev, S. M. Aliev, G. M. Mamedaliev, H. A. Sarkisyan et M. A. Agaeva, *Dokl. Akad. Nauk. Azerb. S.S.S.R.*, 20, 1964, p. 21.
([9]) C. Bunel et E. Maréchal (en préparation).
([10]) K. Fukui, T. Yonezawa et H. Shingu, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 722.
([11]) K. Fukui, T. Yonezawa et C. Nagata, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 83.
([12]) C. G. Overberger, D. H. Tanner et E. M. Pearce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4566.

Laboratoire Chimie macromoléculaire,
I.N.S.C.I.R., B.P. n° 08, 76130 *Mont Saint-Aignan*
et *Laboratoire de Synthèse macromoléculaire,*
Université Paris-VI, Tour 44, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de la loi de diffusion régissant l'adsorption de vapeur d'eau par des tamis moléculaires de type* 4 A *et* 3 A. Note (*) de **Rachida Maachi** et **Jean-Maurice Vergnaud,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'adsorption de vapeur d'eau par des tamis moléculaires de type 4 A est étudiée en considérant la diffusion en régime transitoire. Les tamis sont représentés sous la forme de sphères. Le volume adsorbé est relié à la dimension des grains de tamis par une série convergente, dont le premier terme est retenu. Les coefficients de diffusion sont calculés en utilisant la répartition granulométrique des grains.
Un coefficient de diffusion apparent et un coefficient réel sont présentés.

Adsorption of water vapor on molecular sieves of type 4 A *and* 3 A *is studied in considering diffusion with non-stationary phenomena. Results show the representation of molecular sieves cubes by spheres is better than by an indefinite plan. Volume of adsorbed vapor is correlated with the size of spheres and with the diffusion coefficient by a convergent serial, the first term of which may be retained without error. Diffusion coefficients are tabulated first considering the mean size of spheres, and secondly considering the contribution of all spheres according to their size defined by their size distribution. Values are different by about* 40 *p. cent. We show thus that this diffusion coefficient is apparent, and we introduce a real diffusion which may be calculated with the value of the apparent coefficient.*

Les différents auteurs qui ont étudié les phénomènes d'adsorption de gaz ou de vapeurs avec les tamis moléculaires ont tous admis qu'ils étaient régis par la diffusion en régime transitoire, avec un coefficient de diffusion constant [([1]) à ([4])].

Un certain nombre d'auteurs [([1]), ([5]) à ([9])], surtout dans le cas des tamis moléculaires de type 4 A et 3 A, ont assimilé le tamis moléculaire à un plan. Évidemment cette représentation n'est pas convenable, et les résultats le montreront bien. La représentation exacte est celle d'un cube ([4]), mais la représentation sous la forme d'une sphère est très proche, et surtout elle permet un calcul beaucoup plus simple. En effet, la série obtenue est très rapidement convergente, et le premier terme est largement suffisant.

D'une façon générale, les auteurs ont utilisé l'équation dans laquelle intervient la dimension du grain de tamis moléculaire, en considérant seulement la valeur moyenne de cette dimension du grain. Cette interprétation n'est pas exacte. Il faut en effet considérer la variation du nombre des grains de tamis moléculaire en fonction de leur dimension.

Enfin, il ne faut pas oublier que le coefficient de diffusion est calculé en assimilant les tamis moléculaires à des sphères, et que c'est ainsi un coefficient de diffusion apparent. Le coefficient de diffusion réel ne peut être abordé qu'en considérant le phénomène de diffusion à l'intérieur des canaux de diamètre 4 ou 3 Å selon la nature du type A. Il est peut-être possible de déterminer la valeur de coefficient de diffusion réel en multipliant le coefficient de diffusion apparent par le rapport de la surface du cube de tamis moléculaire par la somme des sections des canaux qu'il contient.

Un calcul très simple nous permet de proposer pour ce rapport la valeur de 5,9 pour le tamis moléculaire 4 Å et 10,5 pour le tamis moléculaire 3 Å. Ce calcul a été fait en considérant les faits suivants : l'unité de sodalite a un diamètre de 6,6 Å, ces unités sodalite sont reliées entre elles par un canal de longueur 2 Å, chaque unité sodalite participe à la formation de plusieurs cavités de 11,4 Å.

Le phénomène de la diffusion apparente peut être représenté par les deux lois de Fick, en coordonnées sphériques.

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial r}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right], \tag{2}$$

dans lesquelles C représente la concentration de vapeur à l'abscisse r en coordonnées sphériques, au temps t, D est le coefficient de diffusion, et J est le flux adsorbé par unité de surface.

Les conditions aux limites sont, en appelant a le rayon de la sphère représentant le tamis moléculaire :

$t=0,\quad c=0$ pour $r \leqq a$;

$t>0,\quad c=c_0$ pour $r=a$;

$t\to\infty,\quad c=c_0$ pour $0\leqq r\leqq a$.

La quantité de vapeur qui est entrée dans la sphère de rayon a un temps t est égale à

$$Q_t = -4\pi^2 a^2 \int_0^t D\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) dt. \tag{3}$$

Les calculs effectués [10] permettent de trouver pour Q_t :

$$Q_t = \frac{4\pi a^3 C_0}{3}\left[1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty} \exp^{-n^2\pi^2 D t/a^2}\right]. \tag{4}$$

La quantité de vapeur adsorbée par le tamis moléculaire, est évidemment égale à

$$Q_\infty = \frac{4}{3}\pi a^3 C_0. \tag{5}$$

La série de l'équation est très rapidement convergente. Ainsi le terme correspondant à $n=2$ est égal à 1,24 p. cent du terme correspondant à $n=1$.

En conservant le premier terme de la série, et en combinant les équations (4) et (5), on obtient :

$$\frac{Q_\infty - Q_t}{Q_\infty} = \frac{6}{\pi^2}\exp^{-\pi^2 D t/a^2}. \tag{6}$$

Les calculs réalisés en considérant en modèle plan aboutissent à une équation de la forme

$$Q_t = Q_\infty A\sqrt{t}. \tag{7}$$

Nous avons observé [11] dans le cas de l'adsorption de l'eau à 30°C par le tamis 4 A que l'équation (6) représente bien le phénomène de l'adsorption jusqu'à un temps de 7 mn pour lequel il correspond une valeur de Q t égale à 94 p. cent de Q_∞. Par contre, l'équation (7) ne représente le phénomène correctement que pour des temps d'adsorption inférieurs à 1 mn, avec un volume adsorbé Q t inférieur à 25 p. cent de Q_∞.

En tenant compte de notre remarque précédente concernant l'importance de la répartition granulométrique sur la valeur du coefficient de diffusion, nous pouvons modifier l'équation (6) :

(8) $$\frac{Q_\infty - Q_t}{Q_\infty} = \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{i}{100} \exp^{-\pi^2 Dt/a_i^2},$$

n_i représente le nombre de grains de tamis moléculaire de dimension a_i, dans 100 grains de tamis.

Dans le cas des tamis moléculaires 4 A, les observations réalisées au microscope optique et au microscope électronique nous ont permis de déterminer la répartition $n_i = f(a_i)$.

Nous reproduisons dans le tableau les valeurs de l'arête des grains d_i, du rayon des sphères équivalentes a_i, du nombre de grains pour cent n_i, et les contributions à la quantité adsorbée représentée par

$$\frac{n_i}{100} \exp^{-\pi^2 Dt/a_i^2} = \frac{\pi^2}{6}, \qquad \frac{Q_\infty - Q_t}{Q_\infty} = 0{,}147\,6.$$

Les calculs ont été réalisés par approximations successives en choisissant des valeurs de plus en plus sûres du coefficient D. Le temps t est de 240 s pour l'adsorption de l'eau à 30°C, et il correspond à une valeur assez élevée de Q t et il est situé dans le domaine de validité de l'équation (6).

TABLEAU

d_i	a_i (10^{-4}) (cm)	n_i	$\frac{n_i}{100} . \exp - \frac{\pi^2 D t}{a_i^2}$
4,25	2,63	6	0,001 591
4,6	2,85	7,8	0,003 544
5,1	3,16	9,6	0,007 790
5,5	3,4	13,2	0,015 097
6	3,7	34,9	0,056 909
6,3	3,9	14,4	0,017 727
6,8	4,2	9	0,021 826
7,2	4,46	3,6	0,010 188
7,65	4,74	0,9	0,002 943 $\sum$ 0,1476

La valeur du coefficient D apparent ainsi obtenue est égale à $1{,}06 . 10^{-10} . cm^2/s$. Le calcul réalisé en utilisant l'équation (6) et en choisissant la valeur moyenne des dimensions des grains de tamis moléculaires, soit $d = 6\,\mu$, ou encore $a = 3{,}7\,\mu$, permet d'obtenir $D = 0{,}67 . 10^{-10} . cm^2/s$. On constate ainsi une erreur de l'ordre de 40 p. cent en ne considérant pas la répartition granulométrique du tamis moléculaire.

Nous avons réalisé les mêmes calculs en utilisant le tamis 3 A au potassium. La répartition granulométrique est très légèrement différente. Le coefficient de diffusion apparent calculé en tenant compte de la répartition granulométrique est : $D = 0{,}52 . 10^{-10}\ cm^2/s$.

Le coefficient D calculé en utilisant l'équation (6) avec la valeur moyenne des grains, soit $a = 3{,}2\,\mu$, est : $D = 0{,}46 . 10^{-10}\ cm^2/s$.

Les valeurs des coefficients de diffusion réels sont alors :

Tamis 4 A : $D_{réel} = 6{,}25 . 10^{-10}\ cm^2/s$;

Tamis 3 A : $D_{réel} = 5{,}46 . 10^{-10}\ cm^2/s$.

Ces valeurs sont très voisines pour les tamis 4 A et 3 A.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) D. W. BRECK, W. G. EVERSALE, R. M. MILTON, T. B. REED et T. L. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5963.

(2) C. K. HERSH, *Molecular Sieves*, Reinhold Publis. Corp., New York, 1961.

(3) D. W. BRECK, *Zeolithe Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York, 1974.

(4) M. BÉTEMPS, M. MANGE, S. SCAVARDA et A. JUTARD, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 10, 1977, p. 57.

(5) R. M. BARRER et D. W. BROOK, *Trans. Farad. Soc.*, 49, 1953, p. 1049.

(6) P. L. WALKER, L. G. AUSTIN et S. P. NANDI, *Chem. Phys. Carbon*, 2, 1966, p. 257.

(7) W. W. BRANDT et W. RUDLOFF, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 741.

(8) E. F. KONDIS et J. S. DRANOFF, *Molecular Sieve Zeolites, Adv. Chem. Ser.*, 102, Amer. Chem. Soc., Washington, 1971, p. 171.

(9) E. F. KONDIS et J. S. DRANOFF, *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Developp.*, 10, 1971, p. 108.

(10) Y. ADDA et J. PHILIBERT, *La diffusion dans les solides*, P.U.F., 1966, p. 135.

(11) R. MAACHI, *Thèse*, Lyon, 1978, p. 92.

U.E.R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne, 23, *rue du Docteur-Paul-Michelon*, 42100 *Saint-Étienne*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Conductivité ionique et structure des verres du système* $AgPO_3$-CdI_2. Note (*) de **Jean-Pierre Malugani, Abdelghani Saïda, Alain Wasniewski, Michel Doreau** et **Guy Robert,** présentée par M. Fernand Gallais.

Les variations de la conductivité électrique des verres $AgPO_3$-CdI_2 ont été étudiées en fonction de la température et de la composition. La valeur maximale de la conductivité à 25°C est de $4 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ pour une teneur en CdI_2 de 19 % en moles. La conduction de nature essentiellement ionique est assurée par les ions Ag^+. Quelques études sur la structure des verres mixtes ont été effectuées par spectroscopie Raman.

The variations of the electrical conductivity of $AgPO_3$-CdI_2 *glasses with temperature and sample composition are reported. A maximum conductivity of* $4 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ *at 25°C has been found for a sample composition of* 19 mole % CdI_2. *The conductivity, essentially ionic, is due to the mobility of silver ions. Raman spectroscopy has been used to study the structure of mixed glasses.*

Les travaux effectués précédemment au laboratoire [(1), (2), (3)] ont montré qu'il était possible d'obtenir des verres possédant une conductivité ionique élevée dans de nombreux systèmes à base de métaphosphate d'argent $AgPO_3$. A la suite de cette étude nous présentons les résultats relatifs au système vitreux $AgPO_3$-CdI_2 qui n'a encore fait l'objet d'aucune publication tant en ce qui concerne le domaine d'existence de la phase vitreuse, que la structure et la conductivité électrique.

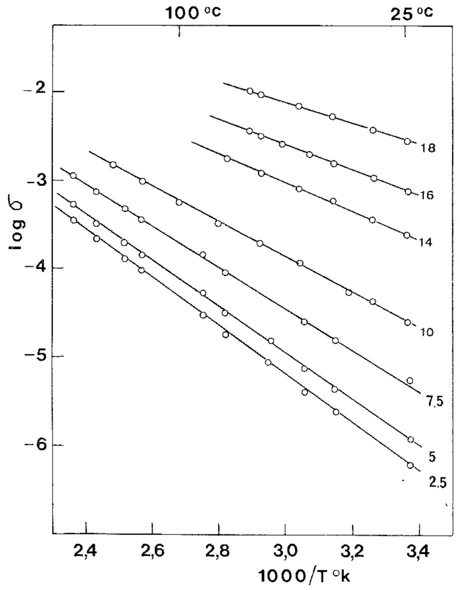


Fig. 1. — Variation de la conductivité électrique totale en fonction de l'inverse de la température pour des verres de composition comprise entre 2,5 et 18 % en moles de CdI_2.

Les verres mixtes ont été préparés par mélange de polyphosphate d'argent et d'iodure de cadmium en proportions variables, fusion à une température voisine de 830°C en tubes de quartz scellés sous vide primaire puis trempe à la température ambiante. Pour les études électriques des échantillons cylindriques (diamètre ≃ 9 mm, hauteur ≃ 3 mm) ont été taillés dans la masse obtenue et métallisés à leurs extrémités par déposition sous vide.

Avant toute mesure les échantillons ont été recuits à des températures inférieures d'environ 30°C aux températures de transition vitreuse (T*g*) déterminées par analyse thermique différentielle (Setaram M 5) avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn. La durée des recuits a été fixée expérimentalement en suivant l'évolution de la résistance des échantillons en fonction du temps.

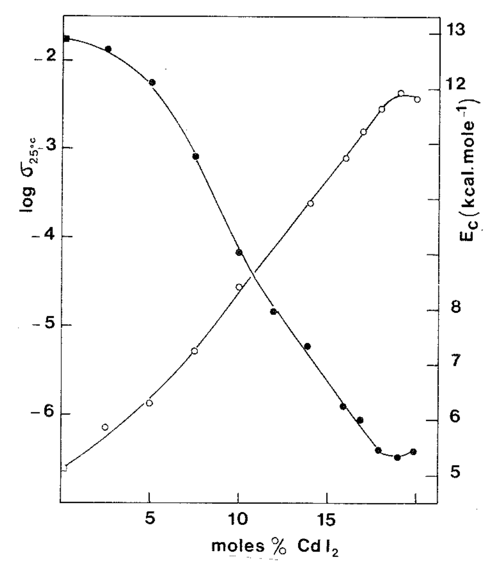


Fig. 2. — Influence de la concentration en CdI_2, sur la conductivité (○) et sur l'énergie d'activation (●).

Le dispositif de mesure et la méthode utilisée pour déterminer la conductivité électrique totale (diagrammes d'impédance complexe) sont décrits par ailleurs [(1), (4)]. Les résultats des mesures électriques sont rassemblés sur les figures 1 et 2. Celles-ci représentent d'une part la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour des échantillons de diverses compositions et d'autre part les variations du logarithme de la conductivité à 25°C et de l'énergie d'activation en fonction de la composition.

Comme dans les systèmes précédemment étudiés [(1), (2), (3)], la conductivité des verres mixtes $AgPO_3$-CdI_2 suit une loi d'Arrhenius du type : $\sigma = \sigma_0 \exp(-E c/RT)$. Par ailleurs la conductivité électrique totale ainsi que l'énergie d'activation de conduction sont étroitement liées à la teneur en CdI_2. La valeur la plus élevée de la conductivité à 25°C est de 4.10^{-3} $(\Omega . cm)^{-1}$ pour l'échantillon dont la fraction molaire en CdI_2 égale à 19 % correspond à la limite du domaine vitreux. L'énergie d'activation est la plus basse pour cette même composition et sa valeur est de 5,3 kcal . mole^{-1}. Le nombre de transport de l'ion Ag^+ déterminé par la méthode de Tubandt (5) en utilisant des électrodes d'argent amalgamé est égal à 1 aux erreurs d'expérience près : la conduction est donc de nature essentiellement ionique.

Les valeurs de la conductivité et de l'énergie d'activation des différents échantillons étudiés sont très proches de celles obtenues avec les verres mixtes $AgPO_3$-PbI_2 et ce pour les mêmes teneurs en MI_2.

Des analogies entre ces deux types de matériaux semblent exister également au niveau de la strucuture. Nous avons porté à titre d'exemple sur la figure 3 les spectres Raman réalisés sur les verres $AgPO_3$, $AgPO_3$ 87,5-CdI_2 12,5 et $AgPO_3$ 90-PbI_2 10. Il apparaît à basse fréquence ($\Delta\bar{\nu} \simeq 110\text{-}120\ cm^{-1}$) une bande dont l'intensité croît avec la concentration en MI_2. Cette bande peut être attribuée, par comparaison avec le spectre Raman de la variété AgI α [([6]), ([7])], à un mode de vibration d'ions Ag^+ dans un réseau d'ions I^-. La conservation du spectre Raman au-dessus de 200 cm^{-1} laisse penser que l'augmentation de la teneur en MI_2 n'entraîne pas de modification de la structure des anions phosphates et que ceux-ci conservent celle de $AgPO_3$ vitreux.

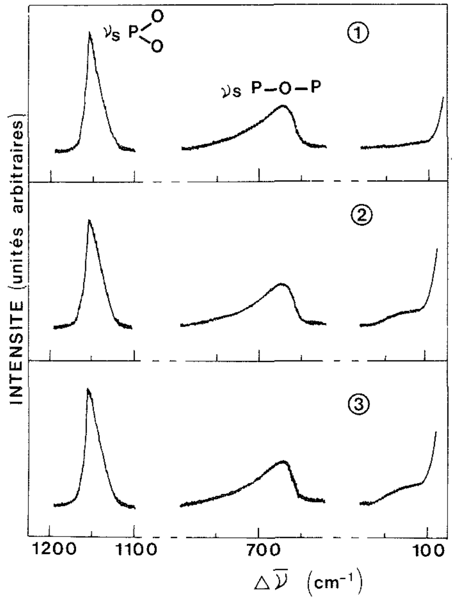


Fig. 3. — Spectres Raman des verres $AgPO_3$ (1), $AgPO_3$-PbI_2 (90-10) (2), $AgPO_3$-CdI_2 (87,5-12,5). (3).

Les ions I^- et Ag^+ auraient donc tendance à former des arrangements type AgI α entre les anions phosphate. Des résultats semblables ont été obtenus et une interprétation identique a déjà été proposée dans le cas des systèmes du type $AgPO_3$-M'I avec M' = Ag, Na, K ([3]).

(*) Séance du 9 janvier 1977.

([1]) J. P. MALUGANI, A. WASNIEWSKI, M. DOREAU et G. ROBERT, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 111.

([2]) J. P. MALUGANI, A. WASNIEWSKI, M. DOREAU et G. ROBERT, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 99.

([3]) G. ROBERT, J. P. MALUGANI, A. WASNIEWSKI, M. DOREAU et R. MERCIER, *28th I.S.E. Meeting*, Varna, 1977 (*Extended Abstracts*, II, p. 526).

([4]) D. RAVAINE et J. L. SOUQUET, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 693.

([5]) C. TUBANDT, *Handbuch der Experimentalphysik*, W. WIEN et F. HARMS, éd., 12, Part II, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1933, p. 412.

([6]) R. C. HANSON, T. A. FJELDLY et H. D. HOCHHEIMER, *Phys. Stat. Sol.*, (b), 70, 1975, p. 567.

([7]) M. J. DELANEY et S. USHIODA, *Solid State Commun.*, 19, 1976, p. 297.

Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences, 25030 Besançon Cedex.

CHIMIE DES SOLIDES. — *Acidité des zéolithes. Existence de coefficients d'activité.* Note (*) de **Denise Barthomeuf,** présentée par M. Paul Laffitte.

La comparaison des propriétés des solutions et des zéolithes suggère que du fait des très fortes concentrations acides dans les zéolithes et donc d'interactions importantes, l'acidité protonique devrait être considérée en termes d'activité et non de concentration. Cette hypothèse explique des résultats obtenus dans des études d'acidité et de catalyse.

The comparison between the properties of solutions and of zeolites suggests that due to the high acid site concentrations in zeolites and therefore of high interactions, the protonic acidity should be considered in terms of activity rather than concentration. This hypothesis explains results obtained in catalysis and acidity studies.

L'étude de l'acidité des oxydes solides qui se poursuit depuis une quarantaine d'années a visé à caractériser successivement le nombre de sites protoniques, le nombre de sites de Lewis, la force des deux types de sites et plus récemment la mobilité du proton. Tous ces paramètres se rattachent à des notions qui ont été extrapolées à partir des propriétés des acides en solution. Dans le cas plus particulier des zéolithes, l'analogie avec les solutions semble pouvoir être étendue au-delà des propriétés acides. Ainsi il est maintenant démontré que ces solides se comportent comme des solvants ionisants ([1]) et des électrolytes ([2]). L'extension d'autres propriétés des solutions au cas des zéolithes peut alors être raisonnablement envisagée. Ainsi la notion d'activité qui en solution conduit à la définition de coefficients d'activité pourrait être introduite dans l'étude de ces solides. L'utilisation de coefficients d'activité a déjà été proposée pour rendre compte des propriétés d'échangeurs d'ions de nombreux solides et on peut suggérer une extrapolation de la définition et de l'intervention de coefficients d'activité à tout un ensemble de propriétés des ions constituant les zéolithes. Cette extension est justifiée si l'on se réfère à la notion d'activité qui a été définie par Hammett d'un point de vue fondamental en partant du fait que « la quantité RT ln a représente le travail qui peut être récupéré lors du transfert réversible d'une molécule de substance de l'état dans lequel elle existe vers un état standard ou de référence à la même température. Toute interaction qui tend à lier la substance à d'autres composants de la solution doit par conséquent diminuer son activité puisque le travail qui doit être fourni contre ces forces diminue ce qui reste disponible pour faire passer la substance dans l'état de référence » ([3]). Cette définition considérée dans un sens large permet d'attribuer aux atomes ou ions de la structure zéolithique le rôle des molécules ou ions en solution. L'augmentation des interactions dans le solide doit donc entraîner une diminution de l'activité. D'autre part ces effets peuvent être négligés dans les solutions diluées où les interactions sont faibles. Il est alors intéressant de situer à quel niveau d'interactions se placent les zéolithes.

La nature ionique de l'édifice cristallin entraîne évidemment l'existence de très fortes interactions qui ont été étudiées depuis longtemps. La présence de charges résulte de la substitution de tétraèdres $(AlO_4)^-$ à des tétraèdres SiO_4. Les interactions entre les charges croissent avec leur concentration. Cette concentration peut être exprimée par le rapport Al/Al + Si qui est analogue à une fraction molaire en solution, Si étant le diluant de Al. Nous retiendrons cette expression pour comparer les différentes zéolithes. D'autre part si toutes les charges négatives sont neutralisées par des protons, il peut être intéressant de calculer la concentration en protons par litre, comme en solution. Le tableau ci-joint donne ces valeurs pour plusieurs zéolithes courantes. Le volume de référence est celui d'une maille cristalline. Le résultat en protons par litre donne donc la teneur en protons dans 1 l de cristal de zéolithe.

Les valeurs sont très élevées. Exprimées de la même façon qu'en solution elles correspondent à des concentrations variant de 4,76 à 9,5 N. Or en solution acide on juge l'emploi de coefficients d'activité nécessaire à des concentrations supérieures à 0,1 N et pour des concentrations supérieures à la normale il n'est plus possible d'évaluer simplement ces coefficients d'activité du fait de l'importance et de la complexité des interactions. La dernière colonne du tableau donne les taux d'échange des cations par des protons qui conduiraient à

TABLEAU

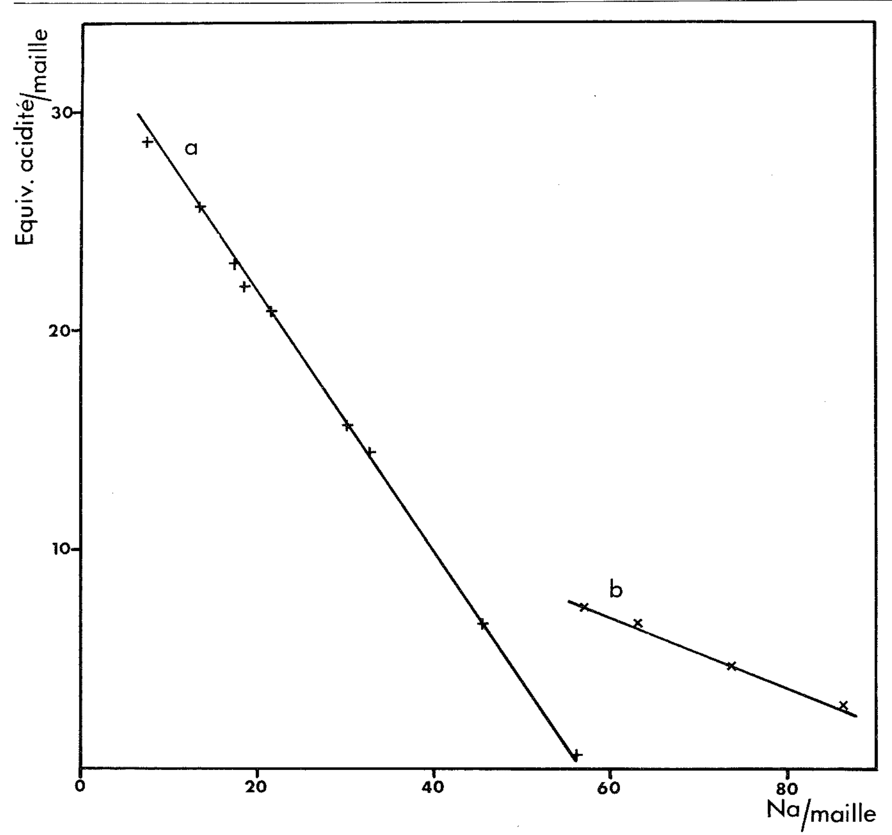
Zéolithe	$\frac{Al}{Al+Si}$	V maille Å³	V maille l × N ([a])	H^+ théorique / maille	H^+ théorique / l	Échange (%) pour solution normale
X	0,45	15 670	9,03	86	9,5	10,5
Y	0,29	15 350	9,03	56	6,2	16,1
L	0,24	2 794	1,68	8	4,76	21
Offrétite	0,20	1 160	0,70	3,6	5,16	19,4
Mordénite	0,17	2 205	1,33	8,4	6,32	15,8

([a]) N, nombre d'Avogadro.

des zéolithes contenant un proton par litre. Ces valeurs sont toutes inférieures aux concentrations habituelles en proton des formes acides des zéolithes employées couramment. Il ressort de ces calculs que l'acidité protonique des zéolithes acides devrait être affectée de coefficients d'activité f. D'après ce qui a été dit plus haut les interactions doivent augmenter avec la concentration en aluminium, c'est-à-dire d'après le tableau depuis la mordénite jusqu'à la zéolithe X. Les coefficients d'activité doivent donc décroître selon le même ordre. La zéolithe X qui a le plus grand nombre de protons serait la zéolithe dont l'acidité serait la plus diminuée de part le faible coefficient d'activité du proton.

Des études antérieures d'acidité de zéolithes X et Y par titrage à l'aide de la n-butylamine en présence d'indicateurs colorés ont montré que le nombre de sites acides mesuré croît linéairement avec l'échange des cations par des protons (*fig.* ci-jointe) ([4]). Cependant le nombre d'équivalents d'acidité dosé est inférieur à la valeur théorique attendue. La pente α des droites obtenues caractérise pour chaque zéolithe la fraction titrable de l'acidité. Elle est de 0,6 pour la zéolithe Y et 0,16 pour la zéolithe X. Cette valeur est indépendante de la nature, de la position ou de la valence des cations, de la base ou de l'indicateur utilisé, de la force acide des sites. Ces résultats signifient en particulier que le déficit en acidité ne résulte pas, soit de la trop faible acidité, soit de l'inaccessibilité d'une fraction des sites. Dans la première hypothèse, contrairement à ce qui est observé, on ne devrait pas obtenir la même valeur de α pour les six forces acides considérées, depuis une force élevée jusqu'à une très faible. Si l'inaccessibilité était d'autre part limitative on devrait observer des variations de α avec la teneur en ions et la taille des réactifs (base et indicateurs). Par contre, à teneur en cation comparable il devrait y avoir peu de différences entre les zéolithes X et Y du fait de l'identité de leur structure. On observe au contraire que le seul paramètre faisant varier α est la teneur en aluminium. Une série de zéolithes de même structure cristalline que les zéolithes X et Y et dont le nombre d'atomes d'aluminium par maille est n_{Al} donne des valeurs de α qui satisfont l'équation du premier degré

$$\alpha = -1{,}45 \,.\, 10^{-2}\, n_{Al} + 1{,}4.$$



Variation de l'acidité en équivalents par maille en fonction de la teneur en cations par maille.
a, zéolithe Y; *b*, zéolithe X.

Nous avions proposé d'appeler α « coefficient d'efficacité des sites », pour exprimer l'idée d'une auto-inhibition d'autant plus importante que la concentration en sites est élevée. Ainsi à forte teneur en aluminium l'efficacité des sites doit être faible ([4]). Cette définition et l'évolution de α le rapprochent d'un coefficient d'activité f. Les deux coefficients diminuent lorsque les interactions augmentent.

En catalyse acide en solution, la vitesse des réactions est proportionnelle à l'activité du proton. L'analogie présentée entre les zéolithes et les solutions suggère que l'activité des protons des zéolithes devrait également être considérée en catalyse. Ainsi, comparés aux propriétés catalytiques des zéolithes Y, les résultats médiocres obtenus avec les zéolithes X ([5]) et les très bonnes performances des mordénites ([6]) pourraient s'expliquer par l'intermédiaire de coefficients d'activité.

En conclusion, l'hypothèse que nous présentons de l'existence de coefficients d'activité dans les zéolithes semble s'appliquer aux sites acides. Elle est étayée par des résultats expérimentaux de mesure d'acidité et de propriétés catalytiques. Nous suggérons d'autre part la possibilité de l'étendre au cas des autres solides acides.

Nous avons eu des discussions sur ce sujet avec M. le Pr. J. E. Germain et M. Y. Trambouze, Directeur de Recherches au C.N.R.S.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

([1]) P. H. KASAI et R. J. BISHOP Jr, *J. Phys. Chem.*, 77, 1973, p. 2308.
([2]) J. A. RABO, *Progr. Solid State Chem.*, 9, 1975, p. 1.
([3]) L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, 1940, p. 88.
([4]) R. BEAUMONT, *Thèse*, Lyon, 1971; R. BEAUMONT et D. BARTHOMEUF, *J. Catal.*, 26, 1972, p. 218.
([5]) J. A. RABO, P. E. PICKERT, D. N. STAMIRES et J. E. BOYLE, *Actes 2e Congr. Intern. Catal.*, Paris, 1960, p. 2055.
([6]) M. L. POUTSMA, in *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J. A. RABO, éd. A.C.S., Washington, 1976, p. 437.

Laboratoire de Catalyse organique,
L.A. C.N.R.S. n° 231, Catalyse appliquée et Cinétique hétérogène,
E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Études comparées de la partie visible et ultraviolet des spectres d'absorption du gaïazulène et du benzofulvényl-3 gaïazulène.* Note (*) de **Odilon Chalvet, Thierry Chaudron** et **Annie Sekera,** présentée par M. Louis de Broglie.

Le gaïazulène (diméthyl-1.4 isopropyl-7 azulène) possède un spectre d'absorption voisin de celui de l'azulène; l'adjonction d'un radical benzofulvényle en 3 fait apparaître une nouvelle bande dans la région de 4 500 Å.

Gaiazulene (1,4-dimethyl-7-isopropyl-azulene) possesses an absorption spectra similar to that of azulene. In addition of a benzofulvenyl radical at position 3 *generates a new band in the region of* 4,500 Å.

On a mesuré les énergies des transitions électroniques, apparaissant dans les parties visible et proche ultraviolet du spectre d'absorption, du gaïazulène (diméthyl-1.4 isopropyl-7 azulène) et de nombreux dérivés de composés substitués en position 3 par des groupes conjugués. De l'examen des résultats, on note que le spectre du gaïazulène ([1]) présente de grandes analogies avec celui de l'azulène ([2]) (position des bandes et intensité relative); par contre l'introduction d'un groupe tel que le benzofulvényle en position 3 fait apparaître dans les spectres une nouvelle bande de grande intensité dans la région de 4 500 Å; de plus la bande située dans la région de 2 600 Å perd une partie importante de son intensité; ces remarques s'étendent à la plupart des composés étudiés ([3]).

Dans le but de comprendre l'origine et de définir la nature de cette nouvelle bande nous avons calculé à l'aide de la méthode CNDO/S ([4]) les énergies des transitions électroniques de l'azulène, du gaïazulène et du benzofulvényl-gaïazulène : ces résultats sont résumés dans le tableau, en regard nous avons fait figurer les résultats des mesures.

L'examen de ce tableau amène plusieurs remarques : les énergies des transitions calculées aussi bien pour l'azulène que pour le gaïazulène sont très sensibles à la topologie utilisée pour représenter la molécule; toutefois il reste pour des cas extrêmes en accord satisfaisant avec les résultats des mesures; l'azulène et le gaïazulène présentent aussi bien du point de vue de l'intensité que de la position des bandes une grande analogie, on notera le déplacement bathochrome apporté par des groupes méthyle et isopropyle; enfin étant donné le manque de résolution du spectre expérimental, en accord avec H. Suzuki ([5]), on peut conclure que dans la région s'étendant de 3 600 à 2 600 Å, deux transitions électroniques moyennement intenses se superposent.

Pour le benzofulvényl-gaïazulène, la théorie prévoit bien en accord avec l'expérience un déplacement bathochrome de la première transition et l'apparition d'une nouvelle bande de forte intensité dans la région de 4 500 Å, aucune des forces d'oscillateur calculées pour les nombreuses transitions apparaissant dans le proche ultraviolet ne correspond à celle calculée pour la transition à 2 500 Å pour le gaïazulène et l'azulène.

La nouvelle bande à 4 500 Å ne peut être confondue avec une bande propre du radical benzofulvényle : théorie et expérience sont en accord pour attribuer la première transition du benzofulvène dans la région de 3 500 Å.

L'analyse plus détaillée des résultats de calculs indique que cette bande présente un très fort caractère dit de « transfert de charge » (entre autre ceci peut être vu par la direction du moment de transition), toutefois la conjugaison entre le gaïazulène et le benzofulvène demeure importante, ce qui est à l'origine de la forte intensité de cette bande. Pour apporter une preuve supplémentaire à cette remarque, nous avons altéré la planéité du système et placé

TABLEAU

	Azulène					Gaïazulène			
	Théorie		Expérience			Théorie		Expérience	
	λ (Å)	(¹)	λ (Å)	log ε max		λ (Å)	(¹)	λ (Å)	log ε max
								6 600	
a........	5 740	0,019	6 900		*a*........	6 120	0,02		
				2,3					2,3
b........	5 350	0,022	5 100	(5 714)	*b*........	5 660	0,03	5 500	
									(6 050)
			3 600					3 700	
a........	3 500	0,05			*a*........	3 620	0,08		
b........	3 450	0,003		3,5	*b*........	3 560	0,07		
				(3 350)					3,6
a........	2 830	0,17			*a*........	2 891	0,21		(3 500)
			2 630		*b*........	2 850	0,25		
								2 900	
			2 630						
a........	2 580	1,83		4,8	*a*........	2 660	1,53	2 900	
									3,69
				(2 660)	*b*........	2 600	1,79	2 450	(2 800)
			2 430						

Benzofulvényl-Gaïazulène

	Théorie		Expérience	
	λ (Å)	(¹)	λ (Å)	log ε max
	6 390	0,029	6 140	2,5
*........	*6 280*	0,025		
	4 510	1,22	4 480	4,5
*........	*4 350*	1,04		
	3 850	0,014	3 450	4,16
	3 510	0,31		
	3 230	0,06		
	3 100	0,03		
	2 930	0,51	2 950	4,25
	2 590	0,14	2 590	4,43

a, toutes distances 1,40 Å.

b, toutes distances 1,40 Å exceptées 9-10 prise égale à 1,48 Å.

*, le plan du benzofulvényle fait un angle de 30° avec celui du gaïazulène.

le radical benzofulvényle dans un plan faisant un angle de 30° avec celui du gaïazulène comme attendu l'intensité de cette bande diminue et elle se déplace vers les courtes longueurs d'onde.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Préparation du benzofulvényl-3 gaïazulène : A une solution de 0,009 mole de gaïazulène carbaldéhyde-3 dans 30 cm³ d'alcool éthylique, on ajoute 0,017 mole d'indène et 0,3 cm³ d'éthylate de sodium. Après avoir abandonné le mélange à la température ambiante durant 15 jours, on isole le précipité et on chromatographie sur colonne d'alumine neutre (solvant : chlorure de méthylène/benzène/alcool éthylique, 50/25/3,8). F 109,5°. Rendement après purification 20 %.

Analyse : calculé %, C, 92,59 ; H, 7,41 ; trouvé %, C, 92,70 ; H, 7,45.

Les spectres d'absorption ont été mesurés sur un appareil « Cary 15 » avec le *n*-hexane comme solvant.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

(¹) *Voir* aussi S. MURATA, C. IWANAGA, T. TODA et H. KOKUBUM, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 76, n° 11, 1972, p. 1176.

(²) *Voir* par exemple E. HEILBRONNER, *Tetrahedron*, 19, Suppl. 2, 1963, p. 289 ; G. EBER, F. GRUNEIS, S. SCHNEIDER et F. DÖRR, *Chem. Phys. Letters*, 29, n° 3, 1974, p. 397.

(³) J.-R. NEGRIER, *Thèse de Doctorat de 3ᵉ Cycle*, enregistrée au Centre de Documentation du C.N.R.S. sous le n° 31625.

(⁴) J. DEL BENE et H. H. JAFFE, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1807 ; 48, 1968, p. 4050 ; 49, 1968, p. 1221 ; 50, 1969, p. 1126.

(⁵) H. SUZUKI, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, Academic Press, New York, London, 1961, p. 20.

O. C. : *Centre de Mécanique ondulatoire appliquée*, 23, *rue du Maroc*, 75019 *Paris* ;
T. C. et A. S. : *C.N.R.S.*, *C.E.R.C.O.A.*, B.P. n° 28, 94320 *Thiais*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Carbonates mixtes d'alcalins et de strontium.* Note (*) de **Nasser Sadeghi, Michel Christmann** et **Gérard Papin,** présentée par M. Jean Wyart.

Deux carbonates mixtes d'alcalins et de strontium sont caractérisés pour la première fois. De formule $Rb_2Sr_2(CO_3)_3$ et $Cs_2Sr_2(CO_3)_3$, ils diffèrent du composé $K_2Sr(CO_3)_2$ précédemment étudié. Les diagrammes des équilibres liquide-solide Rb_2CO_3-$SrCO_3$ et Cs_2CO_3-$SrCO_3$ montrent que ces composés sont à fusion non congruente; le sel $Cs_2Sr_2(CO_3)_3$ présente deux variétés allotropiques.

Two mixed carbonates of alkaline metals and strontium are characterized for the first time. The formulas are $Rb_2Sr_2(CO_3)_3$ *and* $Cs_2Sr_2(CO_3)_3$*; they are different from the* $K_2Sr(CO_3)_3$ *compound previous studied. The phase diagrams show that these compounds have peritectic melting.* $Cs_2Sr_2(CO_3)_3$ *salt presents two allotropic forms.*

Dans une publication récente (1), nous avons signalé l'existence d'un carbonate mixte de potassium et de strontium de formule $K_2Sr(CO_3)_2$ à fusion congruente. Ce composé est trimorphe, l'étude sur monocristaux a permis de préciser les variétés haute température (hexagonale) et basse température (orthorhombique) et révèle une relation étroite entre les mailles.

Les carbonates de lithium et de sodium et celui de strontium n'ont pas conduit à la mise en évidence de sel mixte bien qu'un composé de formule $Na_2Sr(CO_3)_2$ ait été mentionné auparavant (2).

Ce travail a été complété par l'étude des mélanges carbonate de rubidium ou de césium-carbonate de strontium. Le potassium et le rubidium ont des rayons ioniques assez voisins, de nombreux sels de ces deux cations sont isotypes, il était permis d'envisager l'existence d'un sel mixte analogue au composé $K_2Sr(CO_3)_2$.

Les produits de départ sont des sels Merck de pureté supérieure à 99 %; les techniques expérimentales utilisées dans l'étude précédente (1) ont été mises en œuvre : analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X. Les échantillons sont des mélanges de carbonate alcalin et de carbonate de strontium préalablement calcinés à 300°C puis homogénéisés et fondus.

Les expériences nous ont permis d'une part d'établir les deux diagrammes d'équilibre $Rb_2CO_3-SrCO_3$ et $Cs_2CO_3-SrCO_3$ (*fig.* 1 et 2) et d'autre part d'identifier deux composés définis $Rb_2Sr_2(CO_3)_3$ et $Cs_2Sr_2(CO_3)_3$.

Les caractéristiques de ces deux diagrammes sont rassemblés ci-dessous :

système $Rb_2CO_3-SrCO_3$:

740°C, eutectique :

$$\text{S.S.}Rb_2CO_3 \text{ hexagonale } (20\% \text{ moles } SrCO_3) + Rb_2Sr_2(CO_3)_3 \rightleftarrows \text{liq. E } (32\% \text{ moles } SrCO_3);$$

910°C, péritectique :

$$Rb_2Sr_2(CO_3)_3 \rightleftarrows SrCO_3 \text{ orthorhombique} + \text{liq. P } (63\% \text{ moles } SrCO_3);$$

925°C, transformation :

$$SrCO_3 \text{ orthorhombique} \rightleftarrows SrCO_3 \text{ hexagonal.}$$

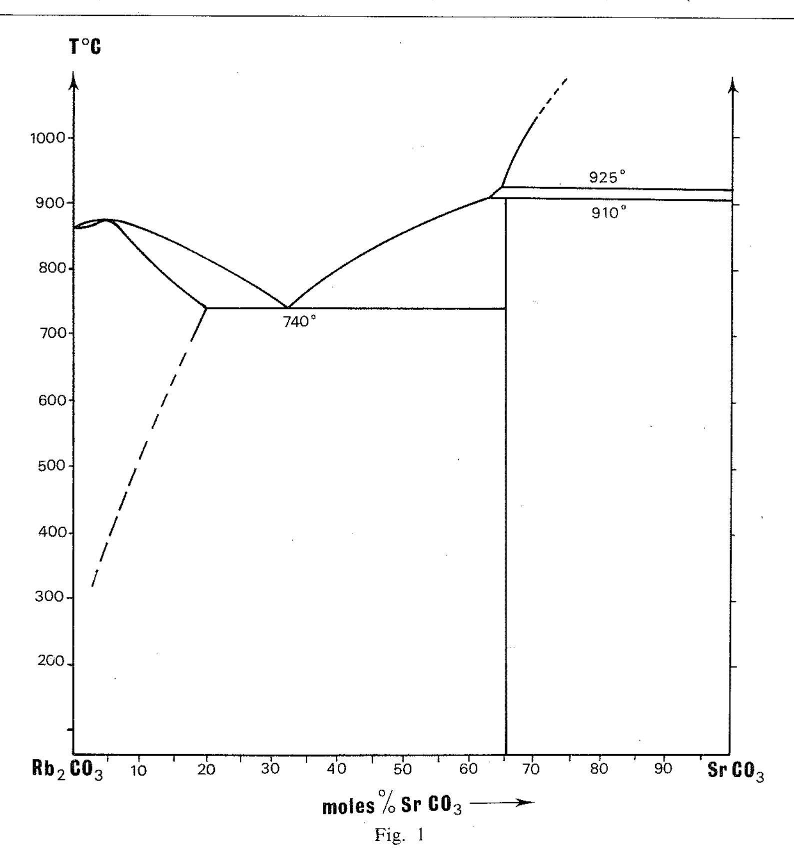


Fig. 1

système Cs_2CO_3-$SrCO_3$:

594°C, transformation :

$$Cs_2Sr_2(CO_3)_3\ \alpha \rightleftarrows Cs_2Sr_2(CO_3)_3\ \beta;$$

650°C, eutectique :

$$S.S.Cs_2CO_3 \text{ hexagonale } (15\% \text{ moles } SrCO_3) + Cs_2Sr_2(CO_3)_3\ \beta \rightleftarrows \text{liq P. } (30\% \text{ moles } SrCO_3);$$

815°C, péritectique :

$$Cs_2Sr_2(CO_3)_3\ \beta \rightleftarrows SrCO_3 \text{ orthorhombique} + \text{liq. P. } (46\% \text{ moles } SrCO_3);$$

925°C, transformation :

$$SrCO_3 \text{ orthorhombique} \rightleftarrows SrCO_3 \text{ hexagonal.}$$

L'étude calorimétrique des différents invariants eutectiques et péritectiques a été effectuée, elle a confirmé la composition des deux phases intermédiaires non équimolaires. Notons que le composé $Cs_2Sr_2(CO_3)_3$ est dimorphe.

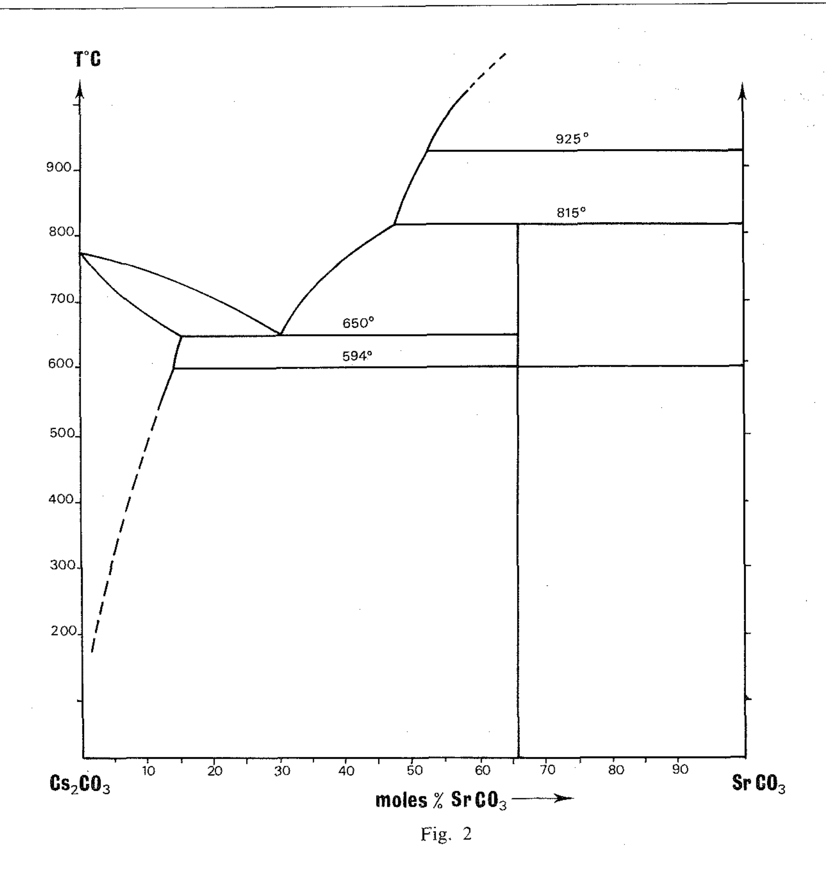


Fig. 2

Les diffractogrammes des deux composés obtenus en chambre Guinier-de Wolff, montée selon la méthode Seeman-Bohlin par transmission, sont fournis tableaux I et II. Celui de la variété β du sel mixte de césium et de strontium a été obtenu en chambre Guinier-Lenné au-dessus de 600°C, il se caractérise par l'absence de plusieurs raies de diffraction de la

TABLEAU I

Diagramme de diffraction de $Rb_2Sr_2(CO_3)_3$

d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
4,95	tf	1,938	TF	1,344	F
4,02	f	1,802	m	1,320	F
3,485	m	1,689	m	1,298	m
3,120	TF	1,641	f	1,255	m
2,645	F	1,602	m	1,234	tf
2,470	m	1,560	f	1,214	m
2,320	f	1,522	m	1,177	f
2,205	m	1,457	m	1,160	m
2,100	m	1,425	m	1,145	f
2,015	m	1,398	m		

variété α basse température. Ces deux sels mixtes sont hygroscopiques, à l'air ils se décomposent pour donner un mélange de carbonate de strontium et de carbonate alcalin hydraté. Ce caractère et le fait qu'ils sont à fusion non congruente n'ont pas permis l'obtention de monocristaux.

Tableau II

Diagramme de diffraction de $Cs_2Sr_2(CO_3)_3$

d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
5,00	f	1,962	TF	1,371	F
4,10	m	1,838	m	1,344	F
3,540	m	1,722	m	1,320	m
3,175	TF	1,678	f	1,272	f
2,680	F	1,638	m	1,254	f
2,515	m	1,590	m	1,238	m
3,360	tf	1,549	F	1,200	f
2,235	f	1,486	m	1,184	f
2,140	F	1,504	m	1,171	f
2,050	F	1,423	m		

Les clichés de diffraction relevés tableaux I et II présentent de très grandes analogies, une isotypie est probable entre ces deux composés; par contre il n'existe aucune similitude entre les diagrammes de poudre des deux carbonates mixtes de rubidium et de césium et ceux des variétés orthorhombique et hexagonale du sel mixte $K_2Sr(CO_3)_2$ précédemment étudié.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) M. Christmann, N. Sadeghi et G. Papin, *Rev. Chim. min.*, 14, 1977, p. 464.
(2) M. Le Chatelier, *Comptes rendus*, 118, 1894, p. 416.

N. S. : *Faculté des Sciences, Université de Téhéran, Téhéran, Iran;*
G. P. et M. C. : *Laboratoire de Chimie structurale des Matériaux, Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude thermomagnétique des monomolybdites de lanthane, d'yttrium et de lutécium.* Note (*) de **Philippe-Henri Hubert,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les phases La_2MoO_5, Y_2MoO_5 et Lu_2MoO_5 ont été examinées par analyse thermomagnétique. Les résultats obtenus sont compatibles avec l'existence du degré d'oxydation +4 pour le molybdène.

The phases La_2MoO_5, Y_2MoO_5 *and* Lu_2MoO_5 *were examined by thermomagnetic analysis. The results are compatible with the existence of degree of oxidation +4 for molybdenum.*

Le lanthane, le lutécium et l'yttrium étant des métaux diamagnétiques, nous avons soumis à l'analyse thermomagnétique les monomolybdites La_2MoO_5, Y_2MoO_5 et Lu_2MoO_5 étudiés dans une Note précédente [1]. Pour tous les composés examinés, les valeurs mesurées des susceptibilités magnétiques ont été faiblement positives et du même ordre de grandeur que la correction de diamagnétisme, ce qui n'autorise pas une très bonne précision.

Pour La_2MoO_5; la constante de Curie déduite de l'extrapolation de la pente de la partie rectiligne de la courbe (entre 500 et 1 200 K) est voisine de 0,75, c'est-à-dire peu éloignée de la valeur 1 qui correspondrait à un composé du molybdène au degré +4 (existence probable de 2 électrons célibataires sur Mo^{+4}) [1].

Pour Y_2MoO_5, malgré une certaine dispersion des points, il est possible de tracer une droite moyenne d'équation :

$$\frac{I}{\chi\,at} = \frac{T+600}{0,5}.$$

Remarquons que la température de Weiss extrapolée est très élevée ce qui peut *a priori* vouloir dire qu'il peut exister un paramagnétisme superposé constant.

D'autre part la constante de Curie est assez faible (C=0,5 au lieu de 1 théoriquement) et nous pensons que des liaisons partielles de covalence bloquent une partie du moment de spin ou bien que la contribution orbitale soit partielle.

Pour Lu_2MoO_5; la droite donnant la susceptibilité d'aimantation (χ^{-1}) en fonction de (T) a pour équation (*fig.*, tableau) :

$$\frac{I}{\chi\,at} = \frac{T+225}{0,47},$$

ce qui conduit à un moment effectif de 1,93 μ_B moyen et à une température de Curie paramagnétique assez élevée. Comme précédemment nous trouvons donc une constante de Curie et un moment magnétique entre une configuration 4 d^1 et 4 d^2. Or, pour les éléments de transition de la série 4 *d*, il est fréquent d'obtenir des moments magnétiques inférieurs à la valeur prévue de spin. En effet ceci est dû :

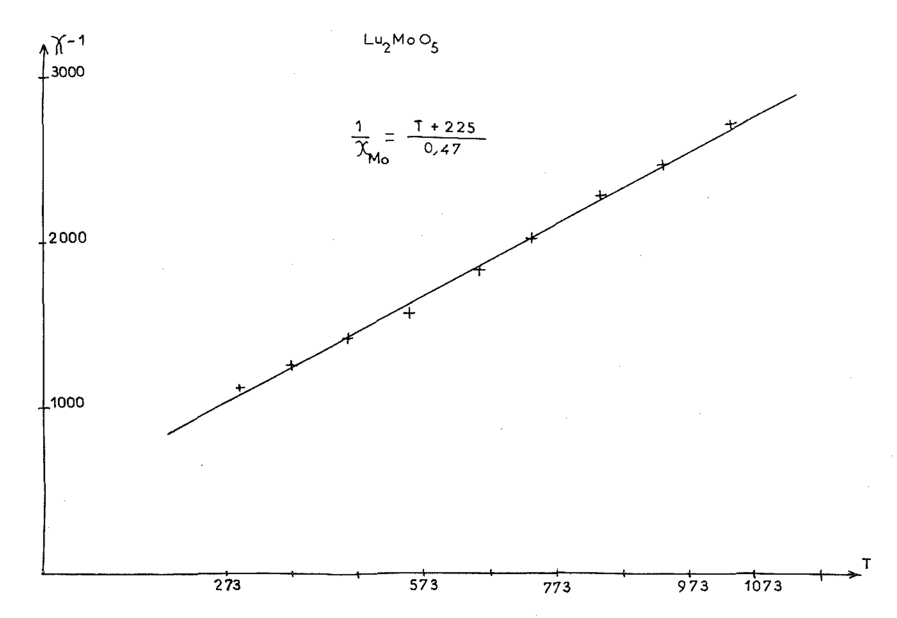
— à la délocalisation plus forte des électrons;

— aux liaisons de caractère covalent plus marqué;

— aux constantes de couplages λ plux élevées que pour les éléments intermédiaires de la série 3 *d*.

Du point de vue théorique, on peut calcuier le moment μ_{eff} en fonction de KT/λ, en supposant une symétrie locale du molybdène en coordinence octaédrique par rapport à l'oxygène.

On peut faire ce calcul par la méthode de Figgis, en prenant $A = 3/2$ (champ de coordinat faible) et affiner sur ordinateur le paramètre de covalence K (ou de délocalisation) compris entre 0,5 et 1 : ($K = 0{,}7$ environ). Le calcul effectué pour 300 K donne 1,8 μ_B.



Compte tenu de ces résultats, nous pensons que nous sommes en présence de Mo^{+4} avec réduction du moment tout à fait classique dans la configuration 4 d^2 et qu'il n'est pas possible d'avoir Mo^{+5}, le moment pour Mo^{+5} étant de l'ordre de 1 μ_B à 300 K pour une configuration 4 d^1.

TABLEAU

Susceptibilité magnétique de Lu_2MoO_5 *en fonction de la température*

t (°C)	χ M$^{10^{-6}}$	χ A *t*	1/χ M-χ Dia
21	729,2	857.2	1 167
98	650.3	778,3	1 285
182	575.8	703.8	1 421
276	501.3	629.3	1 589
382	411.3	539.3	1 854
463	362,4	490.4	2 039
564	306,8	434,8	2 300
658	273.5	401,5	2 491
766	235.7	363.7	2 750

Nos conclusions sont donc différentes de celles de Kerner-Czeskleba et Tourne concernant le magnétisme des composés Ln_2MoO_5 (2).

M. le Professeur J.-C. Bernier (E.N.S.C. de Strasbourg) a bien voulu effectuer les mesures de magnétisme sur nos produits et nous suggérer leur interprétation.

(*) Séance du 28 novembre 1977.

([1]) Ph. H. Hubert, *Molybdites alcalins et lanthanidiques* (*Thèse d'État*, Lyon-Villeurbanne, 1973, n° d'ordre C.N.R.S. : AO 9114, p. 64); *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 567.

([2]) Kerner C. Zeskleba et Tourne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 734-735.

Chaire de Chimie minérale, Université Claude-Bernard - Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

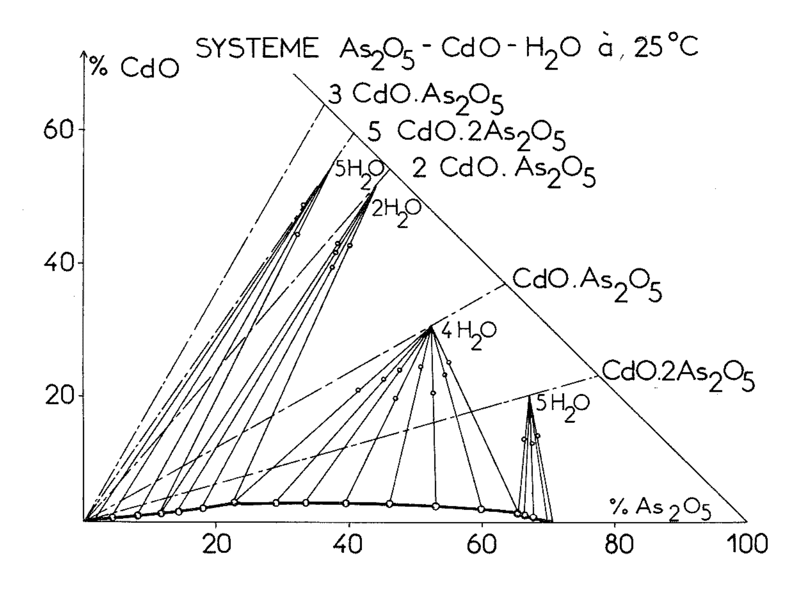
CHIMIE MINÉRALE. — *Le système ternaire* As_2O_5-CdO-H_2O : *étude de l'isotherme* + 25°C. Note (*) de **Bel Kacem Omezzine** et **Néjia Ariguib-Kbir,** présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude du système As_2O_5-CdO-H_2O à 25°C a permis de déterminer les domaines d'existence des arséniates de cadmium dans l'eau et de caractériser le sel 2 As_2O_5, CdO, 5 H_2O et un nouvel hydrate de l'arséniate bicadmique As_2O_5, 2 CdO, 2 H_2O.

The study of the As_2O_5-CdO-H_2O *system at* 25°C *has permitted us to determine the areas of existence of cadimum arsenates in water and characterize the* 2 As_2O_5-CdO-5 H_2O *salt and a new hydrate of the bicadmic arsenate* As_2O_5.2 CdO.2 H_2O.

Le système ternaire As_2O_5-CdO-H_2O n'a fait l'objet d'aucune étude systématique, par contre certains arséniates de cadmium ont été signalés [(1), (2), (3)].

L'étude de l'isotherme + 25°C du système As_2O_5-CdO-H_2O est effectuée dans le but de rechercher éventuellement d'autres arséniates de cadmium et de vérifier l'existence et le domaine de stabilité des sels connus.



Partie expérimentale. — Le diagramme de phase As_2O_5-CdO-H_2O est établi par mesure de solubilité en appliquant la méthode des restes de Schreinmakers (4).

Les produits de départ nécessaires à la préparation des mélanges sont :

— le pentoxyde d'arsenic préparé à partir du trioxyde d'arsenic par oxydation par l'acide nitrique d'après H. Guérin (5) et l'oxyde de cadmium.

Les mélanges mis dans des flacons en polyéthylène sont agités dans un bain thermorégularisé à 25°C.

La séparation des restes de la solution est effectuée par filtration sous vide et essorage entre plaques poreuses.

Après disparition de la couleur brune de l'oxyde de cadmium nous avons procédé à la vérification de l'établissement de l'équilibre : par observation des cristaux obtenus, au microscope polarisant, par diagramme de diffraction des rayons X et enfin par analyse chimique.

TABLEAU I

Distances réticulaires dans As_2O_5, 2 CdO, 2 H_2O

d (Å)	I_{obs}	*d* (Å)	I_{obs}	*d* (Å)	I_{obs}	*d* (Å)	I_{obs}
8,14.....	mF	3,02.....	mF	2,34.....	f	1,94.....	tF
7,28.....	ttF	2,93.....	mF	2,29.....	–	1,93.....	tf
5,41.....	–	2,84.....	tF	2,26.....	tf	1,87.....	tF
4,90.....	f	2,80.....	mF	2,22.....	tf	1,83.....	ttf
4,09.....	mF	2,73.....	tF	2,22.....	tf	1,91.....	tf
3,73.....	f	2,72.....	f	2,8......	ttf	1,79.....	tf
3,59.....	f	2,67.....	mF	2,11.....	tf	1,57.....	tf
3,6......	tF	2,55.....	mF	1,99.....	ttf	1,73.....	tf
3,33.....	tF	2,53.....	tf	1,98.....	ttf	1,72.....	tf
3,13.....	tF	2,49.....	f	1,95.....	ttf	1,70.....	ttf
3,09.....	tF	2,46.....	f				

TABLEAU II

Distances réticulaires dans 2 As_2O_5, CdO, 5 H_2O

d (Å)	I°bs	*d* (Å)	I_{obs}	*d* (Å)	I_{obs}	*d* (Å)	I_{obs}
8,61.....	mF	3,54.....	tF	2,73.....	F	2,19.....	f
7,02.....	mF	3,45.....	tF	2,72.....	tf	2,15.....	f
6,20.....	tF	3,37.....	ttF	2,65.....	F	2,13.....	tf
4,82.....	ttF	3,16.....	tF	2,53.....	tf	2,06.....	tf
4,73.....	tF	3,11.....	f	2,41.....	tf	2,00.....	f
4,50.....	mF	3,01.....	f	2,37.....	tf	1,85.....	F
4,27.....	tF	2,96.....	mF	2,33.....	f		
4,11.....	tF	2,90.....	mF	2,26.....	f		
4,05.....	ttf	2,80.....	F	2,24.....	f		

La composition des solutions et des restes en As_2O_5 est déterminée par iodométrie [6] et en CdO par complexométrie [7].

Le diagramme de solubilité As_2O_5-CdO-H_2O est représenté dans un système de référence constitué par un triangle isocèle rectangle dont le sommet de l'angle droit correspond à l'eau pure et les deux côtés représentent respectivement la teneur en As_2O_5 et CdO en pourcentages pondéraux (voir *fig.*).

Résultats. — Nos recherches sur le système As_2O_5-CdOH_2O à 25°C ont abouti à l'établissement d'une courbe de solubilité avec quatre points doubles limitant les domaines de stabilité des cinq phases solides suivantes :

As_2O_5, 3 CdO, 4 H_2O (S_1); 2 As_2O_5, 5 CdO, 5 H_2O (S_2);

As_2O_5, 2 CdO, 2 H_2O (S_3); As_2O_5, CdO, 4 H_2O (S_4);

2 As_2O_5, CdO, 5 H_2O (S_5).

Le dihydrate de l'arséniate bicadmique (S_3) et le biarséniate monocadmique (S_5) sont caractérisés pour la première fois, une liste de leurs distances réticulaires est donnée dans les tableaux I et II.

Les sels S_1, S_2 et S_4 sont identifiés par analyse chimique et radiocristallographique à des arséniates connus.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) DE SHULTEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1889, p. 472.
(2) R. KLEMENT, *Z. Anorg. chem.*, 334, 1964, p. 27-36.
(3) VON J. ENGEL et W. E. KLEE, *Zeit Für Krist Bd*, 132 S, 1970, p. 332-339.
(4) F. SCHREIMAKERS, *Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 75.
(5) H. GUÉRIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1536.
(6) P. FLEURY, *J. Pharm. Chim.*, 72, 1920, p. 385.
(7) G. CHARLOT, *Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale*, 1966, p. 649.

N. A.-K. : *E.N.S., Département de Chimie,*
43, rue de la Liberté, Le Bardo, Tunis.

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse de* YbO *et* Yb_3O_4 *sous haute pression*. Note (*) de **Jean-Michel Léger, Jacky Maugrion, Louis Albert, Jean-Claude Achard** et **Christiane Loriers**, transmise par M. Charles Guillaud.

La réaction Yb + Yb_2O_3 a été étudiée à 40 et 50 kbar entre 600 et 1 300°C. De 600 à 1 100°C on obtient un composé de structure c. f. c. ($a = 4,877$ Å) qui est vraisemblablement YbO.

Au-dessus de 1 100°C on obtient un nouveau composé, probablement Yb_3O_4 : la structure est orthorhombique et les paramètres cristallins ($a = 9,758$ Å, $b = 3,333$ Å, $c = 11,620$ Å) sont très voisins de ceux de $CaYb_2O_4$.

The reaction Yb + Yb_2O_3 *has been investigated at* 40 *and* 50 kbar *between* 600 *and* 1,300°C. *From* 600 *to* 1,100° *a compound with a f. c. c. structure is obtained* ($a = 4.877$ Å)*; it is certainly* YbO.

At higher temperatures a new compound, probably Yb_3O_4*, is obtained: the structure is orthorhombic and the cell parameters* ($a = 9.758$ Å, $b = 3.333$ Å, $c = 11.620$ Å) *are very close to those of* $CaYb_2O_4$.

On ne connaît avec certitude qu'un seul monoxyde de terre rare, celui d'europium. En effet l'état de valence normale des terres rares est + 3 et la formule correspondante des oxydes est Ln_2O_3, mais il existe aussi un état de valence + 2 pour l'europium, ce qui explique la formation de EuO. L'ytterbium présente également un état de valence + 2 dans de nombreux composés, cependant le monoxyde YbO est encore inconnu. Toutes les tentatives effectuées pour réaliser sa synthèse ont échoué ou fourni des résultats incertains ([1]) car de nombreux composés de l'ytterbium avec le carbone, l'azote, l'hydrogène, et leurs solutions solides, ont la même structure cristallographique et des paramètres voisins de celui attendu pour le monoxyde.

La variation de l'énergie de Gibbs au cours de la réaction $Yb + Yb_2O_3 \rightarrow 3\,YbO$ a été estimée être de + 13 ([2]) et + 8 ([3]) kcal/mole à pression atmosphérique. La concordance est très satisfaisante compte tenu des erreurs possibles et la valeur positive indique que la réaction ne peut avoir lieu ce qui expliquerait les échecs répétés. L'emploi de très hautes pressions est cependant susceptible de modifier cette situation. En effet il faut alors tenir compte du terme $P\Delta V$ dans l'énergie de Gibbs, terme qui est particulièrement important dans ce cas : La réduction de volume est de 15,4 cm³ au cours de la réaction (le volume molaire du monoxyde est de 17,4 cm³ en prenant pour paramètre cristallin 4,87 Å, valeur obtenue par extrapolation du paramètre des monochalcogénures d'ytterbium en fonction du rayon de l'anion). Le terme $P\,\Delta V$ est ainsi de − 15 kcal/mole à 40 kbar ce qui est largement suffisant pour inverser le signe de la variation de l'énergie de Gibbs et rendre alors la réaction envisagée possible. Une fois formé sous pression le monoxyde pourrait éventuellement être conservé à la pression ordinaire dans un état métastable. Dans le calcul précédent on n'a pas tenu compte des variations de la contraction volumique avec la pression et la température ni de la variation de l'énergie de Gibbs avec la température. En fait l'erreur sur celle-ci étant du même ordre que le résultat, le calcul précédent est indicatif et montre simplement que la pression favorise la formation du monoxyde lors de la réduction du sesquioxyde par le métal.

La réaction Yb + Yb_2O_3 a été étudiée à 40 et 50 kbar entre 600 et 1 300°C dans un appareil du type belt. Les échantillons initiaux sont constitués d'un mélange de métal et de sesquioxyde sous forme de poudre; ils sont préalablement compactés dans un cylindre en carbure de tungstène. Lors d'un essai ils sont d'abord comprimés à la pression désirée puis chauffés et enfin trempés par coupure brutale du courant de chauffage. La température est relevée

à l'aide d'un thermocouple Pt-Pt 10 Rh; aucune correction pour l'effet de la pression sur la force électromotrice n'a été appliquée. La pression est déterminée par un étalonnage établi à température ambiante en repérant les discontinuités de la résistivité du bismuth et du baryum à 25,4 et 55 kbar en fonction de la poussée de la presse.

On s'est efforcé de réduire autant que possible les teneurs en impuretés :

— l'ytterbium de pureté 99,9 % est d'abord bidistillé sous ultra vide puis réduit en poudre mécaniquement;

— le sesquioxyde de pureté 99,9 % est calciné à 1 200°C sous vide pour réduire la teneur en impuretés non métalliques;

— les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'argon purifié dynamiquement;

— le creuset en nitrure de bore et toute la cellule haute pression sont préalablement chauffés à 400°C sous vide; le four est constitué par un tube en tantale car on a constaté que le carbone diffusait à travers le nitrure de bore quand on employait un four de graphite;

— le four est entouré soit de nitrure de bore soit de pyrophyllite calcinée à 1 200°C; en effet si on emploie de la pyrophyllite non calcinée on trouve une teneur importante en hydrogène dans les échantillons et on observe alors durant les essais une augmentation notable de la résistivité du four métallique indiquant une corrosion importante.

Les teneurs en impuretés relevées par analyse chimique des échantillons après traitement sous pression sont dans ces conditions :

$$< 10\ \%\ \text{at. H}, \qquad < 2\ \%\ \text{at. C (four en graphite)}, \qquad < 0{,}5\ \%\ \text{at. N}.$$

La réaction n'a été étudiée que dans l'état solide : la température est toujours inférieure à celle de la fusion de l'ytterbium pur (824°C à pression ordinaire, environ 1 250°C à 40 kbar). La réaction est toujours lente : après 6 h à 600°C ou 2 h à 1 200°C les raies de diffraction du sesquioxyde (phase monoclinique) sont toujours visibles sur le diagramme de poudre quand on utilise un mélange stœchiométrique au départ; par contre avec un large excès d'ytterbium on ne peut plus distinguer ces raies. Les raies de diffraction du métal ne sont pas visibles malgré l'excès mis au départ. En effet on peut éliminer mécaniquement une grande partie du métal restant pendant le broyage de l'échantillon.

Suivant la température nous avons obtenu une réaction donnant deux composés de structures très différentes : à 40 kbar en dessous de 1 000°C ou à 50 kbar en dessous de 1 100°C la structure est c. f. c., à 40 kbar et 1 150°C elle est orthorhombique. Nous avons attribué au monoxyde YbO la structure c. f. c. pour les raisons suivantes :

— le paramètre cristallin est de 4,877 ± 0,005 Å; il correspond à celui obtenu en extrapolant en fonction du rayon de l'anion le paramètre des autres monochalcogénures d'ytterbium qui sont purement divalents; il correspond également à celui donné par extrapolation du paramètre des solutions solides $Yb_{1-x}Ca_xO$ qui suivent la loi de Vegard dans un domaine étendu de composition ($0{,}4 \leq x \leq 1$) [4];

— la teneur en impuretés est faible (< 10 % at.);

— le paramètre est indépendant de la pression et de la température de formation ce qui semble rejeter la présence de composés ternaires ou de solutions solides avec des hydrures, carbures ou nitrures;

— la susceptibilité magnétique a été mesurée pour deux échantillons préparés comme indiqué ci-dessus. Le monoxyde devrait être diamagnétique si tous les atomes d'ytterbium étaient dans l'état $4f^{14}$. Les échantillons fabriqués sous pression présentent cependant un faible paramagnétisme à la température ambiante ($\chi \simeq 2.10^{-6}$ emu/g) et la variation

de la susceptibilité entre 77 et 300 K suit une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie paramagnétique de − 20 K. Si on suppose que la contribution paramagnétique provient uniquement de l'existence d'ions Yb^{3+} on peut alors estimer que le rapport $Yb^{3+}/Yb^{2+} + Yb^{3+}$ est inférieur à 0,1.

La structure orthorhombique a été attribuée au nouveau composé Yb_3O_4 pour les raisons suivantes :

Les paramètres de maille déterminés à partir d'un diffractogramme sont : $a = 9{,}758 \pm 0{,}006$ Å, $b = 3{,}333 \pm 0{,}003$ Å, $c = 11{,}620 \pm 0{,}008$ Å. Ils sont très proches de ceux de $CaYb_2O_4$ ([5]) or le rayon ionique de Ca^{2+} est très proche de celui de Yb^{2+}. On peut donc penser que le composé formé est Yb_3O_4. Cette hypothèse est corroborée par le fait que toutes les raies de diffraction, au nombre de 46, sont compatibles avec la structure ferrite de calcium à laquelle appartiennent $CaYb_2O_4$ et Eu_3O_4. Ces composés sont des oxydes à valence mixte et sont mieux décrits par des formules telles CaO, Yb_2O_3 ou YbO, Yb_2O_3. La formation de Yb_3O_4 correspond à une réduction incomplète du sesquioxyde. Il faut signaler à ce sujet que si l'existence du monoxyde a fait l'objet de controverses, l'existence d'un oxyde intermédiaire entre YbO et Yb_2O_3 n'a jamais été envisagée. En raison de la diminution du rayon du cation quand on passe de Eu à Yb on peut s'attendre à une certaine similitude entre le comportement du système Yb-Yb_2O_3 sous haute pression et celui du système Eu-Eu_2O_3 à pression atmosphérique; le fait que l'on obtienne bien EuO et Eu_3O_4 à pression atmosphérique renforce donc la probabilité pour que les deux composés obtenus dans cette étude soient bien YbO et Yb_3O_4. La synthèse de YbO ouvre la voie à une chimie sous haute pression de l'ytterbium divalent.

A l'exception des cas de l'europium et de l'ytterbium la réduction de volume dans la réaction $Ln + Ln_2O_3 \rightarrow 3\ LnO$ est très faible et le terme P ΔV reste petit. Il en résulte que la synthèse d'autres monoxydes divalents de terre rare sous haute pression est très improbable.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) G. J. McCarthy et W. B. White, *J. Less Common Metals*, 22, 1970, p. 409.
(2) G. Brauer, H. Barnighausen et N. Schultz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 46, 1967, p. 536.
(3) J. M. Haschke et H. A. Eick, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 851.
(4) J. C. Achard et O. de Pous, *Proc. Eight Rare Earth Research Conf.*, 1970, Reno, U.S.A.
(5) A. F. Reid, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50, 1967, p. 491.

J.-M. L., J. M. et C. L. :
Laboratoire d'Étude des Matériaux par Techniques avancées;
L. A. et J.-C. A. : *Chimie métallurgique et Spectroscopie des Terres rares,*
C.N.R.S., 1, *place Aristide-Briand*, 92190 *Meudon.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Système* $EuS-GeS_2$. *Composés* Eu_2GeS_4 *et* $EuGeS_3$.

Note (*) de **Suzanne Barnier** et **Micheline Guittard,** transmise par M. Félix Bertaut.

Le diagramme de phase est construit par ATD. Deux composés existent : Eu_2GeS_4, décomposition péritectique à 1 160°C, et $EuGeS_3$, décomposition péritectique à 785°C. L'eutectique est situé à 615°C et $n=0{,}75$ (n = rapport molaire EuS/GeS_2+EuS). Des verres sont obtenus par trempe des fontes entre GeS_2 et $n=0{,}5$. Le composé $EuGeS_3$ est préparé par cristallisation du verre de composition $n=0{,}50$, à température immédiatement supérieure à 580°C. Il est triclinique C_i^1. Sa structure a été résolue à l'occasion de ce travail. Eu_2GeS_4 est monoclinique type Sr_2GeS_4.

The phase diagram is established by DTA. *Two compounds exist:* Eu_2GeS_4 *which has a peritectic decomposition at* 1,160°C, *and* $EuGeS_3$, *which has a peritectic decomposition at* 785°C. *The eutectic is at* 615°C *and* $n=0.75$ (n = *molar ratio* EuS/GeS_2+EuS). *Glasses are obtained by quenching the melts of compositions going from* GeS_2 *to* $n=0.5$. *The* $EuGeS_3$ *compound is prepared by crystallization of glass of* $n=0.50$ *composition at temperatures immediately above* 580°C. *It is triclinic* C_i^1 *and its structure could be solved.* Eu_2GeS_4 *is monoclinic of the* Sr_2GeS_4*-type.*

Les phases existant dans les systèmes formés entre GeS_2 et les sulfures des terres rares ont été recherchées par Michelet ([1]). Dans le cas du monosulfure d'europium, deux composés ont été identifiés : Eu_2GeS_4 de structure monoclinique isotype de Sr_2GeS_4, et $EuGeS_3$. Ce dernier composé a été décelé au cours de l'analyse thermogravimétrique de produits de teneurs plus élevées en GeS_2, et n'a pu être préparé par union des sulfures constituants. Sa définition est donc restée très incomplète.

Nous avons entrepris la construction du diagramme de phase $EuS-GeS_2$, en le situant dans le ternaire Eu-Ge-S afin de déterminer son éventuel comportement quasi binaire. Nous avons constaté la possibilité d'obtenir des verres dans un grand domaine de compositions, et nous avons montré que la cristallisation de ces verres permet la synthèse de $EuGeS_3$. Les cristaux ainsi obtenus ont servi à la résolution de la structure cristalline de ce composé.

MÉTHODE DE PRÉPARATION. — On part de EuS, préparé par action de sulfure d'hydrogène sur l'oxyde d'europium vers 1 200°C, en four à induction, et de GeS_2 obtenu par union des éléments en ampoules scellée à 900°C. C'est la forme vitreuse de ce composé qui est utilisée pour plus de commodité.

Une vingtaine de préparations ont été réalisées par chauffage des sulfures constituants à 1 200°C, en ampoule scellée, et trempe dans l'eau. Dans ces conditions, des matériaux vitreux homogènes sont obtenus pour les compositions comprises entre $n=0{,}0$ et $n=0{,}50$ (n étant le rapport du nombre de moles de EuS au nombre de moles de l'ensemble GeS_2+EuS).

Un recuit vers 600°C permet la cristallisation de ces verres. Cependant, au cours des analyses thermiques différentielles nous avons constaté que les échantillons cristallisés sont plus facilement dissociés que les échantillons vitreux : ils abandonnent du sulfure de germanium, qui se retrouve sous forme cotonneuse dans les régions les plus froides de l'ampoule d'analyse thermique. Nous avons, dans ces conditions, préféré réaliser les analyses thermiques sur les échantillons vitreux.

Le caractère vitreux est établi par l'absence de raies de diffraction sur les diffractogrammes de rayons X, et par l'existence d'une transition vitreuse.

Ces verres sont de couleur rouge, transparents et limpides. Leur comportement à l'ATD est décrit dans cette Note à propos du diagramme de phase. Leur étude en spectroscopie vibrationnelle sera présentée ultérieurement.

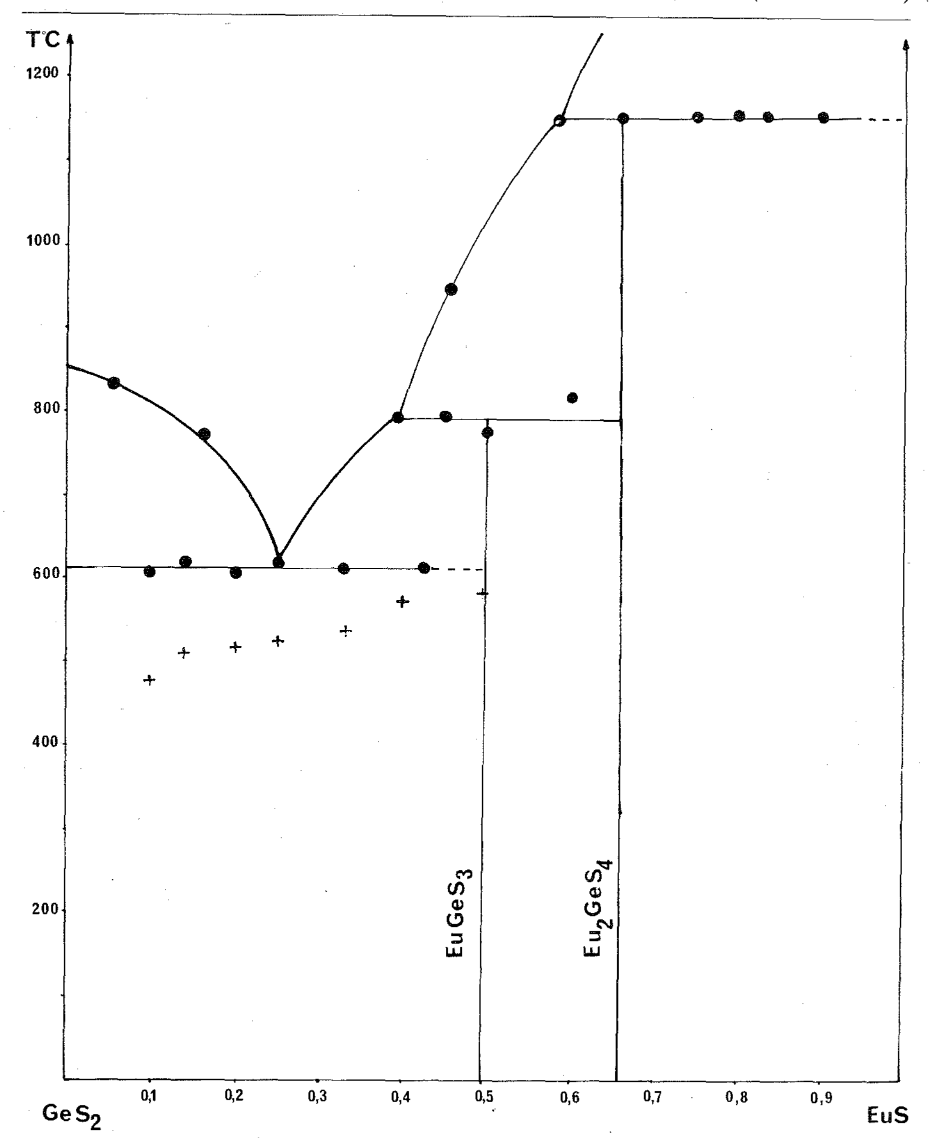


Diagramme de phase du système quasi binaire GeS_2-EuS.
Les croix indiquent les températures de recristallisation des verres.

Nous avons caractérisé deux phases cristallisées : $EuGeS_3$ et Eu_2GeS_4. Cependant, l'union directe des sulfures EuS et GeS_2 entre 900 et 1 160°C, ne conduit qu'au seul composé Eu_2GeS_4. Le second composé, $EuGeS_3$, ne peut être obtenu dans ces conditions puisque sa décomposition péritectique a lieu à une température inférieure (785°C) aux températures de ces préparations. Nous avons tenté, pour l'obtenir, des recuits prolongés vers 750°C, mais les essais menés dans ce sens sont restés sans résultat, sans doute parce que la réaction est trop lente.

Par contre, la cristallisation thermique des verres de composition $n=0{,}50$, vers 600°C, permet une préparation régulière de ce composé, et sous une forme bien cristallisée.

DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTÈME EuS-GeS_2. — Les deux composés EuS et GeS_2 ont des fusions congruentes, respectivement vers 2 400 et 825°C.

A l'analyse thermique nous observons entre $n=0$ et $n=0{,}40$ un invariant à 615°C, correspondant à un eutectique situé à $n=0{,}25$. Dans le ternaire Eu-Ge-S, la vallée eutectique qui passe en ce point descend de part et d'autre de la section EuS-GeS_2, et celle-ci est donc un quasi binaire. Un second invariant, à 785°C, entre $n=0{,}40$ et $n=0{,}50$, correspond à la décomposition péritectique de $EuGeS_3$. Enfin, un invariant à 1 160°C, observé entre $n=0{,}60$ et $n=1$ est lié à la décomposition péritectique de Eu_2GeS_4.

Il faut ajouter à ces pics endothermiques (à l'ATD en température croissante) des pics exothermiques provenant de la cristallisation des matériaux vitreux. Ces pics sont situés à 515°C entre $n=0$ et $n=0{,}35$ et leur température croît ensuite progressivement pour atteindre 580°C au niveau de $EuGeS_3$.

Notons enfin que la cinétique de cristallisation des verres est particulièrement faible au voisinage de la composition $EuGeS_3$: ce produit reste vitreux après ATD, c'est-à-dire à la suite d'un refroidissement de 5°C/mn.

DESCRIPTION DES PHASES CRISTALLISÉES. — *$EuGeS_3$*. — Ce composé a été obtenu sous forme de monocristaux de dimensions convenables, les uns permettant une étude structurale par diffraction de rayon X, et les autres une étude en spectroscopie vibrationnelle.

Sa maille est triclinique, avec les paramètres : $a=8{,}381$ Å; $b=8{,}453$ Å; $c=11{,}834$ Å; $\alpha=111{,}44°$; $\beta=99{,}90°$; $\gamma=75{,}39°$.

Son groupe d'espace est C_i^1-$P\bar{1}$. La maille contient six masses formulaires et la masse volumique calculée est de 4,24 g/cm³. Dans la structure, résolue par Bugli et Carré ([4]), les atomes de germanium sont à l'intérieur de tétraèdres de soufre. Ces tétraèdres sont associés par trois, par mise en commun de leurs sommets, en un cycle triangulaire de formule Ge_3S_9. C'est le premier exemple connu de groupement de ce type parmi les chalcogénures de germanium.

Les atomes d'europium ont trois environnements, très différents les uns des autres, de coordinence 6, 7 et 8.

Eu_2GeS_4. — Nous avons vérifié à l'aide d'un monocristal que la maille est très semblable à celle décrite, à partir du diffractogramme de poudre, par Michelet ([1]). Les paramètres valent : $a=6{,}70$ Å; $b=8{,}22$ Å; $c=6{,}67$ Å; $\gamma=108{,}1°$. Les extinctions observées sont compatibles avec le groupe spatial $P\,2_1/m$, et ce composé semble isotype de Sr_2GeS_4, comme l'indique Michelet. La masse volumique calculée avec deux masses formulaires par maille est de 4,8 g/cm³. Dans ce type structural, décrit par Ribes *et al.* [([2]), ([3])], le germanium occupe le centre de tétraèdres de soufre indépendants les uns des autres. L'europium possède un environnement de huit atomes de soufre.

En conclusion. — La possibilité d'obtenir des verres dans un grand domaine de compositions du système EuS-GeS_2 en dehors de l'intérêt que présentent de tels matériaux, se révèle être à l'origine de la seule méthode de préparation du composé $EuGeS_3$. Ainsi deux phases, $EuGeS_3$ et Eu_2GeS_4 ont été obtenues à l'état cristallin. Elles sont très différentes des phases observées dans le système EuS-SnS_2 ([5]).

(*) Séance du 9 janvier 1978.

([1]) A. Michelet, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1972 (Enregistrement C.N.R.S. n° 4, A 072-31).
([2]) M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 716.
([3]) M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1873.
([4]) A. Bugli et D. Carré, *Acta Cryst.* (à paraître).
([5]) M. Guittard et C. Lavenant (à paraître).

Laboratoire de Chimie minérale structurale, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques de Paris-Luxembourg,
Université René-Descartes, 4, *avenue de l'Observatoire,* 75270 *Paris Cedex* 06.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la composition des phases de systèmes micellaires formés à partir de tensio actifs polymériques.* Note (*) de **Jacques Boutillier** et **Françoise Candau,** transmise par M. Adolphe Pacault.

Des expériences de dialyse combinées à des mesures de viscosité nous ont permis de déterminer les compositions des phases continue et dispersée de micro-émulsions formées à partir de copolymères amphiphiles.

Dialysis and viscosimetric experiments allowed us to determine the composition of both continuous and dispersed phases of micro-emulsions made from amphiphilic copolymers.

Récemment des études réalisées sur des copolymères amphiphiles en milieu eau-huile non miscible [([1]), ([2])] ont montré que les émulsions stables ainsi formées conduisent en présence d'un cotensio-actif (alcool) à des solutions micellaires gonflées transparentes appelées micro-émulsions par analogie avec celles que l'on obtient à partir de savons. Mais les travaux réalisés jusqu'à présent sont qualitatifs et concernent essentiellement le domaine d'existence de ces micro-émulsions.

Si l'on veut obtenir une description plus précise de ces systèmes, il est indispensable de connaître les coefficients de partage des 3 solvants dans les 2 phases composant la solution micellaire.

Nous décrivons ici les méthodes que nous avons utilisées pour déterminer les compositions respectives en eau, huile et alcool des phases continue et dispersée de micro-émulsions polymériques et les résultats auxquels nous sommes parvenus.

DIAGRAMME DE PHASES. — Nous avons exploré le domaine des micro-émulsions dans le diagramme pseudo-ternaire eau/toluène/2-propanol à concentration en tensio-actif polymérique constante (8 % en poids par rapport à la masse d'eau + toluène initiale). L'échantillon utilisé est un copolymère greffé polyoxyéthylène sur polystyrène dont le mode de préparation a déjà été décrit ([3]). Il comporte 10 greffons de même longueur ($M_w = 3\,700$) fixés sur un squelette de polystyrène de masse $M_w = 18\,200$.

La micro-émulsion est obtenue de façon classique par addition progressive de l'alcool à l'émulsion laiteuse constituée d'eau, de toluène et de copolymère, jusqu'à la transparence du système mesurée par turbidimétrie.

La courbe en traits pleins de la figure 1 représente les compositions du mélange ternaire qui correspondent à la transition macro-micro-émulsion; celle en pointillés est relative à la solubilité mutuelle du mélange ternaire en l'absence de copolymère. Les systèmes polymériques dont les compositions sont localisées dans les domaines B + C sont transparents. On peut noter qu'il y a formation de micro-émulsion dans tout le domaine eau/huile; ce résultat indique la présence de micelles à cœur de polystyrène et de micelles à cœur de polyoxyéthylène selon que la phase continue est à prédominance aqueuse ou toluénique respectivement.

COMPOSITION DE LA PHASE CONTINUE. — Dans les micro-émulsions classiques où les tensio-actifs utilisés sont des savons ou des petites molécules non ioniques, on détermine la

composition des phases continue et dispersée par la méthode dite de dilutions successives. Ceci implique que la composition des phases et par suite la taille des micelles ne sont pas modifiées au cours de la dilution, et cette méthode s'est avérée peu sûre à forte dilution ou lorsque la phase continue est constituée par l'eau.

Les micro-émulsions polymériques ont l'avantage de se prêter à des expériences de dialyse à travers une membrane perméable aux molécules de solvant mais ne permettant pas le passage des micelles macromoléculaires. La cellule de dialyse que nous avons utilisée est constituée de 2 compartiments de rapport volumique égal à 7, le mélange de solvants étant placé dans le petit compartiment. Quand l'équilibre de dialyse est atteint, la phase continue de la micro-émulsion et le mélange ternaire correspondant ont la même composition. On effectue un prélèvement du mélange ternaire avant et après équilibre de dialyse et on analyse son changement de composition par chromatographie en phase gazeuse. Ce dispositif nous a permis d'obtenir une mesure directe et rapide de la composition initiale de la phase continue de nos systèmes.

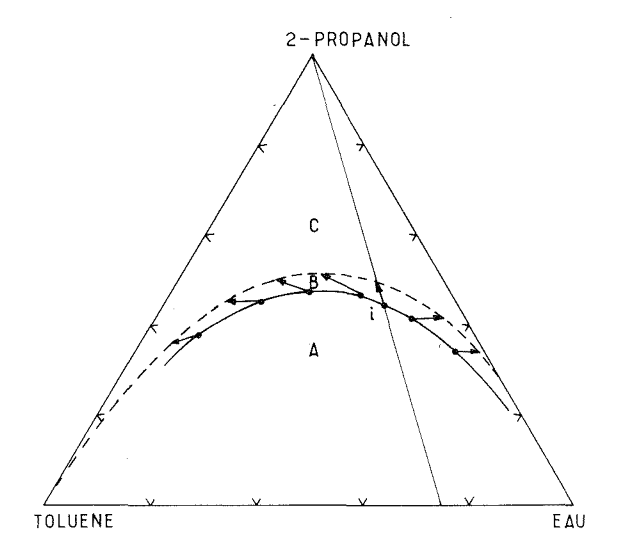


Fig. 1. — Diagramme de phases pseudo-ternaire pour le système eau/toluène/copolymère PS-POE/2-propanol. A, domaine de la macro-émulsion; B et C, domaines de la micro-émulsion.

Nous avons ainsi analysé les compositions des phases continues du système eau/toluène/copolymère/2-propanol pour des mélanges eau/toluène en proportion variable (*fig.* 1). Pour chaque composition globale de la micro-émulsion, représentée sur le diagramme de phases par un point situé sur la ligne de transition émulsion-micro-émulsion, la composition de la phase continue est donnée par l'extrémité des flèches. On voit que toutes ces compositions sont situées sur la ligne de solubilité mutuelle des 3 constituants du mélange ternaire.

Par ailleurs, on observe pour ce,copolymère un point « invariant » dans le diagramme. Pour cette composition particulière (*i*), les rapports eau/toluène de la micro-émulsion et des phases continue et dispersée correspondantes sont égaux entre eux (~ 3). De part et d'autre

du point invariant, on observe une inversion du sens des flèches traduisant une variation opposée du rapport eau/toluène absorbé par les gouttelettes.

Ces premiers résultats montrent que pour les systèmes polymériques, la solubilisation est due à une solvatation préférentielle des constituants du mélange ternaire par les 2 séquences du copolymère, confirmant ainsi un modèle présenté dans une étude précédente ([4]).

COMPOSITION DE LA PHASE DISPERSÉE. — Pour déterminer la fraction volumique totale des particules micellaires nous avons fait appel à des expériences de viscosimétrie. Si l'on assimile, en première approximation, nos systèmes à des suspensions moyennement concentrées de particules sphériques indéformables, la variation de la viscosité η avec la fraction volumique φ_2 de la phase dispersée peut être décrite par l'équation de Simha ([5]) :

$$\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}=2{,}5\ \varphi_2+12{,}6\ \varphi_2^2.$$

Dans cette équation, η_0 représente la viscosité du solvant pur. Dans le cas présent, nous avons pris comme valeur de η_0 la viscosité du mélange ternaire correspondant à la phase continue déterminée par dialyse. Nous avons vérifié le comportement newtonien des micro-

TABLEAU

Compositions des systèmes micellaires étudiés

Composition de la micro-émulsion (masses en grammes)							
Copolymère	0,252	0,249	0,253	0,252	0,249	0,251	0,251
Eau	2,762	2,500	2,246	2,013	1,503	0,995	0,504
2-Propanol	1,650	2,200	2,470	2,680	2,730	2,495	1,845
Toluène	0,247	0,503	0,753	1,002	1,503	1,998	2,502
X_0	0,082	0,168	0,251	0,333	0,500	0,667	0,834
Composition de la phase continue (masses en grammes)							
Eau	2,40	2,19	1,59	1,07	0,74	0,46	0,21
2-Propanol	1,21	1,69	1,98	2,02	1,94	1,65	1,18
Toluène	0,04	0,19	0,58	0,89	1,25	1,59	1,87
X_1	0,015	0,079	0,266	0,457	0,628	0,777	0,899
Composition de la phase dispersée (masses en grammes)							
Copolymère	0,252	0,249	0,253	0,252	0,249	0,251	0,251
Eau	0,36	0,31	0,66	0,94	0,76	0,53	0,29
2-Propanol	0,44	0,51	0,49	0,66	0,79	0,83	0,66
Toluène	0,21	0,31	0,18	0,11	0,25	0,41	0,63
X_2	0,369	0,505	0,212	0,102	0,248	0,433	0,684
Viscosité spécifique ($\eta_s = \eta - \eta_0/\eta_0$)	1,73	1,54	1,60	2,01	2,10	2,34	2,46
Fraction volumique de la phase dispersée : Φ_2	0,28	0,26	0,27	0,31	0,32	0,34	0,35

émulsions et opéré avec un viscosimètre à écoulement capillaire sous pression constante. Les densités des solutions ont été mesurées à l'aide d'une balance densimétrique. L'ensemble de ces mesures permet de calculer la fraction volumique φ_2 des micro-émulsions étudiées et par suite les quantités respectives d'eau, de toluène et d'alcool contenues dans les deux phases (*cf.* tableau). Remarquons que les valeurs absolues des quantités ainsi déterminées sont liées à

la valeur attribuée au coefficient numérique (12,6) du terme en φ_2^2 de l'équation ci-dessus. Néanmoins leurs variations relatives dans tout le domaine eau-huile restent significatives.

La figure 2 représente le taux de toluène contenu dans chaque phase en fonction du taux global. On peut distinguer 3 régions :

— pour des faibles concentrations en toluène ($X_0 < 0{,}175$), on observe un enrichissement relatif de la phase dispersée en toluène ($X_2 > X_0$);

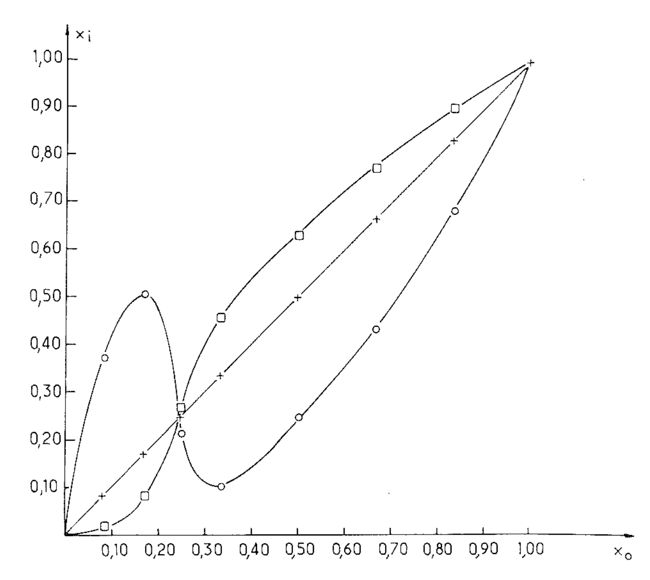


Fig. 2. — Variation du rapport $X_i = (m_{tol}/(m_{tol} + m_{eau}))_i$ pour les micro-émulsions (X_0) et leurs phases continue (X_1) et dispersée (X_2) respectives en fonction de X_0. ×, courbe $X_0 = f(X_0)$; □, courbe $X_1 = f(X_0)$; ○, courbe $X_2 = f(X_0)$.

— le domaine de fortes concentrations en toluène ($X_0 > 0{,}350$) est caractérisé par un comportement inverse ($X_2 < X_0$);

— pour $0{,}175 < X_0 < 0{,}350$, on observe une zone de transition située de part et d'autre du point invariant qui correspond vraisemblablement à une inversion entre phases micellaires à cœur de polystyrène et cœur de polyoxyéthylène respectivement.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) G. Riess, J. Nervo et D. Rogez, *Polymer Preprints*, 18, n° 1 (*New Orleans Meeting*, 1977).
(2) P. Marie et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 327.
(3) F. Candau, F. A. Taromi et P. Rempp, *Polymer*, 18, n° 12, 1977, p. 1253.
(4) J. Boutillier et F. Candau, *J. Colloid and Pol. Sc.* (à paraître).
(5) R. Simha, *J. Appl. Phys.*, 23, 1952, p. 1020.

C.N.R.S., Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg-Cedex.

CATALYSE. — *Étude de la mise en régime du catalyseur* USb_3O_{10} *lors de l'oxydation du propylène.* Note (*) de **René Delobel, Hervé Baussart, Michel Le Bras** et **Jean-Marie Leroy**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxyde USb_3O_{10} s'est révélé un catalyseur sélectif pour l'oxydation du propylène en acroléine. Sa désactivation, observée lors de la mise en régime, est minimisée par l'action de l'oxygène et de l'hélium du mélange réactionnel. Les rôles respectifs des deux gaz sont précisés.

Uranium antimony oxide USb_3O_{10} *proved to be a selective catalyst for propene oxidation into acrolein. Such desactivation, as is observed before reaching the steady state, is reduced by the action of helium and oxygen of the reaction mixture. The respective roles of both gases are specified further down.*

La mise en régime des charges catalytiques s'accompagne de modifications de sélectivité et d'activité dont l'interprétation se révèle toujours délicate. Néanmoins, dans le cas particulier de l'oxydation des éthyléniques sur les oxydes métalliques, les phénomènes sont attribuables, soit à une réduction superficielle, soit à un empoisonnement. Des modifications structurales d'oxydes mixtes d'uranium et d'antimoine sont signalées lors de leur mise en œuvre dans l'oxydation du propylène [(1), (2)]. Les désactivations observées semblent liées à la réduction de la surface du solide, mais l'hétérogénéité initiale des échantillons limite toutefois les possibilités d'interprétation.

Nos conditions opératoires sont les suivantes :

— catalyseur : échantillon monophasé de rapport U/Sb = 1/3 présentant le spectre X caractéristique de USb_3O_{10} et une surface spécifique de 9 m^2/g;

— réacteur : microréacteur pulsé chromatographique;

— températures d'expérience : 307 et 370°C;

— composition du mélange réactionnel : $He\text{-}O_2\text{-}C_3H_6$ dans les rapports 1 : 1,33 : 2,66.

Les produits principaux de la réaction sont le gaz carbonique et l'acroléine. L'acétone, l'acétaldéhyde, l'éthylène et divers acides sont identifiés mais leur très faible teneur interdit toute analyse quantitative. Le monoxyde de carbone n'est jamais décelé.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement, aux températures de 307 et 370°C, les quantités d'acroléine (*a*) et de gaz carbonique (*b*) formées en fonction du nombre *n* d'injections. Toujours en fonction de *n*, la figure 3 montre l'évolution de la sélectivité du catalyseur pour l'oxydation ménagée du propylène en acroléine. Les injections sont effectuées sur un catalyseur non régénéré, seule la première est réalisée sur l'échantillon neuf. Une désactivation du catalyseur, liée à un accroissement de la sélectivité, est observée d'une injection à la suivante jusqu'à stabilisation. Le spectre X du catalyseur demeurant inchangé, l'hypothèse d'un empoisonnement ou d'une réduction superficielle peut être considérée. La technique du microréacteur pulsé chromatographique permet l'analyse des espèces désorbées. A 307 et 370°C, le catalyseur stabilisé est soumis à une succession de traitements : appelés α pour les injections d'hélium et β pour les injections d'oxygène. A la suite des expériences (α) et (β) la température du réacteur est fixée à 520°C et l'échantillon est de nouveau soumis à l'action de l'hélium (traitement γ). Le tableau I rassemble les résultats des tests poursuivis jusqu'à disparition des produits dans le chromatogramme.

Dans les conditions opératoires, l'analyse de l'eau s'avère trop imprécise pour être reportée. Après chaque traitement, l'échantillon fait l'objet de tests catalytiques dans les mêmes conditions qu'un catalyseur neuf, le tableau II rassemble les performances observées respectivement à 307 et 370°C.

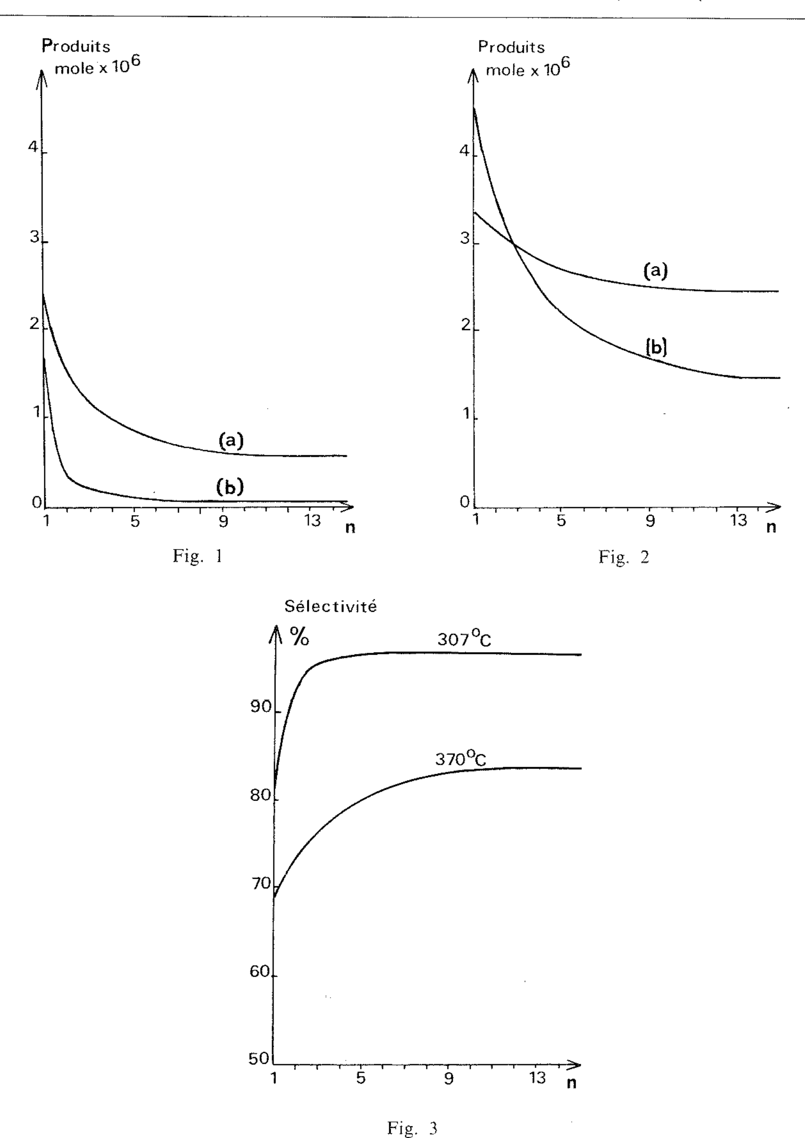


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Les résultats du tableau I montrent d'une part que deux types d'espèces carbonées sont fixées au cours de l'acte catalytique : celles susceptibles de se désorber sous hélium et celles qui subissent une combustion sous oxygène d'autre part, à la stabilisation, la sélectivité est pratiquement indépendante du traitement. Dans les conditions de travail, aucune modification profonde du solide n'intervient. Les comparaisons peuvent donc s'effectuer entre les performances de USb_3O_{10} au cours de la mise en régime et celles enregistrées après les traitements.

Après traitement (α), le catalyseur présente, à 307°C et 370°C, une réactivation partielle. Ceci confirme l'hypothèse d'un empoisonnement superficiel par les produits de la réaction.

TABLEAU I

Traitement	(a) (°C)	CO_2 (mole) A	C_2H_4O A	C_3H_4O (mole) A	C_3H_6 (mole) A	C_3H_6 (mole) B	O_2 (mole) B
α	307	6.10^{-6}	ε	3.10^{-9}	0	2.10^{-6}	9.10^{-6}
β	307	$3,29.10^{-6}$	0	0	ε	$1,1\ .10^{-6}$	–
γ	307	$2,76.10^{-6}$	0	0	0	$0,92.10^{-6}$	$4,14.10^{-6}$
α	370	$1,25.10^{-6}$	ε	$6,8.10^{-8}$	0	$4,83.10^{-7}$	$1,94.10^{-6}$
β	370	$4,74.10^{-6}$	0	0	4.10^{-9}	$1,58.10^{-6}$	–
γ	370	$4,47.10^{-6}$	0	0	–	$1,49.10^{-7}$	$6,705.10^{-7}$

(*a*) température d'expérience; A, réactifs évacués de la surface; B, réactifs nécessaires à la formation des produits.

A l'issue du traitement (β) les espèces fortement fixées sont oxydées, on observe lors de la première injection à 307°C une baisse importante de la sélectivité qui garde, par contre, une valeur similaire à 370°C. Avec l'hypothèse d'une fixation d'oxygène en surface contribuant à la production de CO_2 ([3]) et comme la quantité de CO_2 formée est maximale lors du traitement (β) à 307°C, il faut admettre un maximum d'oxygène fixé en surface à cette température.

TABLEAU II

Catalyseur	(a) (°C)	CO_2 formé (10^{-6} mole) i.	CO_2 formé (10^{-6} mole) s.	C_3H_4O formé (10^{-6} mole) i.	C_3H_4O formé (10^{-6} mole) s.	Sélectivité (%) i.	Sélectivité (%) s.
« Neuf »	307	1,71	0,05	2,46	0,55	81	97
Après traitement α	307	0,54	0,065	1,48	0,86	89	97
Après traitement β	307	4,37	0,11	1,72	0,93	54	96
Après traitement γ	307	0,48	0,09	1,52	0,74	90,5	96
« Neuf »	370	4,58	1,45	3,36	2,48	68,5	84
Après traitement α	370	2,49	1,44	2,79	2,25	78	82,2
Après traitement β	370	3,59	1,26	2,6	2,14	68,5	83,5
Après traitement γ	370	2,33	1,41	3,27	2,30	81,5	83

(*a*) température d'expérience; i., performance à la première injection; s., performance à la stabilisation.

Les performances vis-à-vis de la formation de CO_2 sont inférieures après traitement (γ) à celles observées à l'issue du traitement (β), donc il existe des interactions entre l'hélium et l'oxygène superficiel. La formation d'acroléine est due à la participation de l'oxygène du réseau au processus réactionnel ([3]). Pour la synthèse de l'acroléine, les sites actifs sont dans leur quasi-totalité régénérés à 370°C, ils ne le sont pratiquement pas à 307°C. Il faut admettre, à la température de 307°C, un empoisonnement provoqué par la réaction entre l'oxygène de surface et les espèces carbonées fixées.

En conclusion, lors de sa mise en régime, le catalyseur USb_3O_{10} est empoisonné par les produits d'oxydation du propylène. Par ailleurs, une fraction des oxygènes du réseau et de la surface disparaît lors de l'acte catalytique, ce qui entraîne une baisse de conversion de l'hydrocarbure en CO_2 et en acroléine.

Il est cependant possible de limiter la désactivation du catalyseur dans l'oxydation utile propylène-acroléine par utilisation d'un milieu réactionnel pauvre en oxygène et riche en hélium.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) R. K. Grasselli et D. D. Suresh, *J. Catal.*, 25, 1972, p. 273-291.
(2) P. Pendleton et D. Taylor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, n° 72, (4), 1976, p. 1114-1116.
(3) J. Haber et B. Grzybowska, *J. Catal.*, 28, 1973, p. 489.

Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Solides,
E.N.S.C.L., B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique à l'état solide du polynitrure de soufre* $(SN)_x$ *en milieu aqueux*. Note (*) de **Sylvie Beaudoin, Claude Bernard, Roger Vallot, Guy Robert** et **Liang Tsé Yu,** présentée par M. Gaston Charlot.

Des électrodes poreuses constituées par un mélange de graphite et de $(SN)_x$ pulvérulents soumises à un balayage linéaire de potentiel présentent, au cours du premier balayage en oxydation seulement un pic qui n'est plus observable au cours des cycles ultérieurs. Le potentiel de « pied de pic » est de 0,9 V/ENH. Entre pH 0,3 et 5, il varie de 60 mV quand le pH augmente d'une unité.

La variation du courant suit une loi du type établie en électrochimie en couche mince, dans laquelle on a tenu compte de la capacité différentielle et de la résistance de l'électrode pulvérulente.

L'ensemble des données expérimentales et théoriques disponibles conduit à admettre que la réaction est du type

$$(SN)_x + H_2O \rightarrow (SNO)_x + 2\,x\,H^+ + 2\,x\,e.$$

The electrochemical behaviour of $(SN)_x$ *in aqueous solutions can be evidenced by means of a graphite* $(SN)_x$ *powder electrode.*

The voltammogram of linear sweep voltametry is constituted by a single oxidation peak, only observable for the first oxidation sweep.

The foot peak potential is reproducible. It can be considered as a characteristic potential of the redox system.

At pH 0.3 *its value is* 0.9 V/ENH. *But it decreases by* 60 mV *when* pH *value increases by one unit, between* 0.3 *and* 5.

Theoretical analysis of current-potential curves and experimental data show that oxidation in water, when pH *are lower than* 5 *is given by*

$$(SN)_x = x\,H_2O, \quad (SNO)_x + 2\,x\,H^+ + 2\,x\,e.$$

Le polynitrure de soufre $(SN)_x$ fait actuellement l'objet d'un grand nombre d'études, tant théoriques qu'expérimentales, en raison notamment de ses propriétés exceptionnelles de conduction électrique [(1) à (8)]. Ce facteur joint à sa structure lamellaire [(6) à (9)] fait que ce composé est susceptible de constituer un matériau d'électrode pour générateur électrochimique (10).

Récemment, $(SN)_x$ a été utilisé comme électrode (11) dans une étude par voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse de nitrate de plomb. En particulier, l'orientation cristalline de $(SN)_x$ aurait une influence sur le pic de dissolution anodique du plomb. Dans le cadre d'un programme consacré à la préparation de ce matériau et de ses dérivés (12) et à l'étude de leurs propriétés électrochimiques, nous présentons des résultats relatifs au comportement électrochimique de $(SN)_x$ en solutions aqueuses de différents pH.

Le polynitrure de soufre est préparé par coupure thermique de S_4N_4 selon la méthode décrite par A. Douillard (6) et que nous avons déjà utilisée (12). Toutefois, le mode opératoire a été légèrement modifié pour tenir compte des remarques formulées par Mikulski et coll. (13) et obtenir un produit mieux cristallisé. En particulier, le piège contenant $(SN)_x$ est chauffé à 75°C pendant 2 h sous une pression de 10^{-5} t. Ce procédé nous a permis d'obtenir du $(SN)_x$ bien cristallisé.

L'analyse chimique donne les résultats suivants :

- soufre, 69,4; théorique, 69,6 %;
- azote, 29,2; théorique, 30,4 %;
- oxygène, absence ou traces.

Le comportement électrochimique du $(SN)_x$ a été étudié suivant la technique décrite par ailleurs (14). Le voltampérogramme représenté par la courbe A de la figure 1 a été relevé sur une électrode constituée à partir d'un mélange contenant 198,5 mg de graphite pulvérulent

et 1,5 mg de $(SN)_x$ en micro-cristaux et immergée dans une solution sulfurique N/10, la vitesse de balayage étant de 0,001 V/s. La granulométrie des deux composés est inférieure à 60.

Lorsque le domaine de balayage est situé à un potentiel inférieur à 0,8 V/ENH, le courant électrique reste confondu avec le courant résiduel obtenu sur une électrode de graphite pur (courbe R, *fig.* 1). En revanche, lorsque le balayage est effectué à des potentiels supérieurs à cette valeur, on peut observer au cours du premier cycle de balayage uniquement un pic d'oxydation situé à 0,9 V/ENH. Au cours des cycles ultérieurs, le courant d'electrolyse se confond à nouveau avec le courant résiduel. Ce comportement est attribuable à une oxydation irréversible du $(SN)_x$. On ne peut donc caractériser le système oxydo-réducteur que par un potentiel dit de « pied de pic » ε, qui a été défini précédemment ([14]).

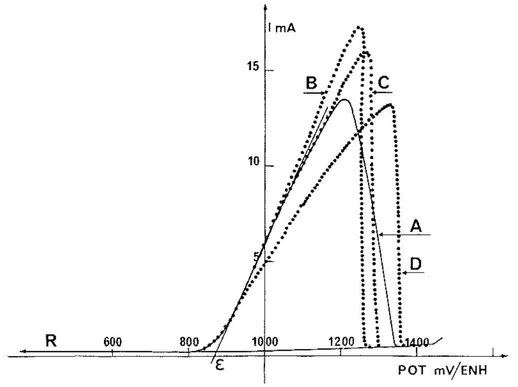


Fig. 1. — Voltampérogramme relevé sur l'électrode pulvérulente de $(SN)_x$ en milieu H_2SO_4N/10. Vitesse de balayage 0,001 V/s proportion $(SN)_x$ 1,5 mg-graphite 198,5 mg). R, courant résiduel observé sur une électrode de graphite pur; A, courbe expérimentale de $(SN)_x$; B, courbe calculée à partir de l'équation (1) pour $CV_0=0{,}2$ mA, $Q_0=3{,}65$ C, $V_0=0{,}001$ V/s, $r=16{,}7\ \Omega$; C, courbe calculée à partir de l'équation (1) pour $CV_0=0{,}2$ mA, $Q_0=2{,}5$ C, $V_0=0{,}001$ V/s, $r=16{,}7(1+0{,}01\,i)$; D, courbe calculée à partir de l'équation (1) pour les mêmes valeurs de CO_0, Q_0, V_0; $r=16{,}7(1+0{,}05\,i)$. Pour toutes les courbes calculées, nous avons pris $\alpha=1$, $n=2$.

Il n'a pas été observé d'influence significative de la vitesse de balayage, de la conductivité de l'électrolyte et du pourcentage pondéral sur ce potentiel ε. Il en est de même en ce qui concerne la quantité d'électricité Q_0, calculée à partir de la surface comprise entre le pic et le courant résiduel, exception faite du pourcentage pondéral où l'on observe entre ce dernier et Q_0 une proportionnalité. Dans les conditions opératoires utilisées, le bilan faradique échangé est de deux équivalents par motif SN.

Jusqu'à pH 5, le potentiel de pied de pic diminue de 60 mV quand le pH augmente d'une unité (*fig.* 2). Au-delà de pH 5, $(SN)_x$ subit une hydrolyse d'autant plus rapide que le pH est plus élevé. La technique de l'électrode pulvérulente n'est plus utilisable.

La courbe B de la figure 1 a été calculée à partir de l'équation établie par ailleurs ([15]) :

$$(1)\qquad i=\left(1-r\frac{di}{dU}\right)\left(CV_0+Q_0V_0\frac{n.\alpha}{RT}\,\frac{\exp(n.\alpha/RT)[U-E_0-r.i]}{(1+\exp(n.\alpha/RT)[U-E_0-r.i])^2}\right),$$

où $Q_0=Q_A=Q_B$ représente la capacité rédox, exprimée en coulombs, de l'électrode V_0, la vitesse de balayage en volts par seconde, n, le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction rédox; α, un nombre compris entre 0 et 1; r, la résistance globale; $E_0=(E_B+E_A)/2$, le potentiel normal du système; C, la capacité différentielle de l'électrode.

Nous avons donné aux paramètres :

CV_0, courant résiduel;

Q_0, capacité faradique de l'électrode;

V_0, vitesse de balayage;

r, résistance de l'électrode ;

les valeurs mesurées expérimentalement, soit respectivement :

0,2 mA; 3,65 C; 0,001 V/s; 16,7 Ω.

L'écart entre la courbe expérimentale et la courbe calculée B a été attribué à une variation de la résistance r au cours de la réaction.

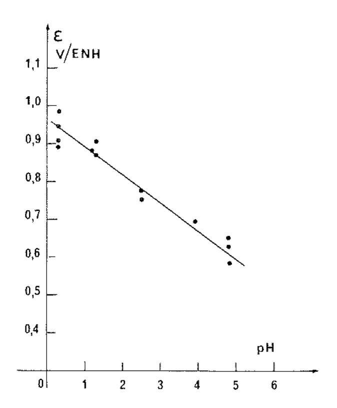


Fig. 2. — Diagramme « potentiel de pied de pic ε » — pH.

Des données obtenues antérieurement ([16]) ont en effet montré qu'un composé pouvait présenter à l'état oxydé des conductivités différentes de celles présentées à l'état réduit.

Les courbes C et D ont donc été calculées dans l'hypothèse où la résistance r varie en première approximation, selon une loi du type

$$r = r_0 (1 + \beta\, i),$$

i étant l'intensité du courant, β un coefficient auquel nous avons donné des valeurs égales à 0,01 et 0,05 respectivement. Nous constatons donc une excellente concordance dans la partie ascendante du pic, pour la première valeur de β. Dans ces conditions, r varie de 16,7 à 18,5 Ω seulement. Les résultats expérimentaux et théoriques, ainsi que les données disponibles par ailleurs ([6]), nous conduisent à postuler que l'oxydation à l'état solide de $(SN)_x$, en milieu aqueux de pH acide inférieur à 5, serait du type

$$(SN)_x + x\,H_2O \rightarrow (SNO)_x + 2\,x\,e^- + 2\,XH^+.$$

La forme oxydée subirait diverses réactions d'hydrolyse qui conduiraient à la formation de sulfite, de thiosulfate ([6]). Des travaux sont actuellement en cours en ce qui concerne la réaction d'oxydation dans les milieux de pH supérieur à 5.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) D. Chapman, R. J. Warn, A. G. Fitzgerald et A. D. Yoffe, *Trans. Farad. Soc.*, 60, 1964, p. 294.

(2) Hsu Che Hsiung et M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 61, 1974, p. 4640.

(3) V. V. Walatka Jr., M. M. Labes et H. J. Perlstein, *Phys. Rev. Lett.*, 1973, p. 1139.

(4) L. P. KRONICK, H. KAYE, E. F. CHAPMAN, S. B. MAINTHIA et M. M. LABES, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2235.
(5) R. L. GREENE, G. B. STREET et L. J. SUTER, *Phys. Rev. Lett.*, 34, 1975, p. 577.
(6) A. DOUILLARD, *Thèse* Lyon, 1972.
(7) C. K. CHINAG, M. J. COHEN, A. F. HEEGER, C. M. MIKULSKIet A. G. MAC DIARMID, *Solid State Commun.*, 18, 1976, p. 65.
(8) H. GESERICH et L. PINTCHOVIUS, *Festkörper probleme*, XVI, 1976, p. 65.
(9) G. B. STREET, H. ARNAL, W. D. GILL, P. M. GRAND et R. L. GREENE, *Mater. Res. Bull.*, 10, 1975, p. 877.
(10) G. ROBERT, C. BERNARD, J. P. MALUGANI, M. GARCIA FERNANDEZ et F. PFAFF, 1er *Symposium international de Chimie hétérocyclique minérale* (*the Chemistry of Inorganic Heteroatom Ring Systems*), Besançon, juin 1975.
(11) R. J. NOWAK, H. B. MARK, A. G. MACDIARMIDet D. WEBER, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1, 1977, p. 9.
(12) C. BERNARD, A. HEROLD, M. LELAURAIN et G. ROBERT, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 625.
(13) C. M. MIKULSKI, P. J. RUSSO, M. S. SARAN, A. G. MACDIARMID, A. F. GARITO et A. J. HEEGER, *J. Am. Soc.*, 97, 1975, p. 6358.
(14) R. VALLOT et L. T. YU, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 759.
(15) S. BEAUDOIN, R. VALLOT et L. T. YU, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 5.
(16) M. DORIOMEDOFF, *Thèse* 3e *cycle*, Université Paris-VI, 1974.

S. B., R. V. et L. T. Y. : *Laboratoire d'Energétique biochimique, E.R.A.* (*C.N.R.S.*) 469, *Université Paris - Val-de-Marne, avenue du Général-de-Gaulle,* 94010 *Créteil Cédex;*

C. B. et G. R. : *Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences et Techniques, Université de Franche-Comté, route de Gray, La Bouloie,* 25030 *Besançon Cédex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination rapide des constantes d'étalonnage en vue de l'analyse des éléments en traces par spectrométrie de fluorescence* X. Note (*) de **Jean-Paul Quisefit, Rémi Dejean de la Bâtie** et **Renaud Vié le Sage**, présentée par M. Jean Wyart.

Grâce à des contributions récentes, le domaine de l'analyse quantitative de routine par spectrométrie de fluorescence X atteint aujourd'hui une limite inférieure de l'ordre de la partie par million. L'une de ces contributions ([1]), qui présente d'excellentes qualités analytiques, nécessite un calcul relativement lourd des constantes d'étalonnage. Nous proposons une démarche mathématique allégée qui en facilite la mise en œuvre.

According to recently published papers, the range of quantitative analysis by X-ray spectrometry reaches an inferior limit, which is about 1×10^{-6} One of the papers ([1]) presents excellent analytical qualities; however, it requires relatively heavy calculations to determine the calibration constants. We propose here a lighter mathematical approach.

1. RAPPEL. — La prise en compte de tous les facteurs qui modulent la fluorescence X des éléments en trace dans les roches a conduit H. Bougault et coll. [([1]), ([2])] à proposer récemment une relation précise entre l'intensité mesurée I et la concentration c de l'élément fluorescent,qui intègre notamment la correction pour les effets de matrice et les interférences instrumentales.

On peut écrire :

$$I = \frac{A\,c}{M} + \frac{B}{M} + I_0 \qquad (1)$$

où A est une constante de proportionnalité; M, l'effet interélément dû à l'absorption par les éléments présents majoritairement dans la roche

$$B = f + t_1,$$

avec f, contribution due au fondant ou au liant (impuretés par exemple); t_1, contribution due au spectromètre et diffusée par l'échantillon

$$I_0 = t_2 + I_i$$

avec t_2, contribution due au spectromètre et non diffusée par l'échantillon; I_i, émissions secondaires.

La relation (1) peut s'écrire encore :

$$(I - I_0)\,M = A\,c + B, \qquad (2)$$

dont l'utilisation nécessite la détermination des constantes I_0, A, B (le facteur M : $\sum \alpha_i c_i$ est calculé directement, connaissant la composition en éléments majeurs, à partir des coefficients d'absorption massique).

2. LE CALCUL DES CONSTANTES D'ÉTALONNAGE. — 2.1. *La méthode itérative* ([1]). — Les inventeurs de la méthode préconisent le recours à une méthode statistique et itérative dans laquelle, après avoir initialisé arbitrairement I_0 (valeur N_i), on cherche la valeur minimale de l'écart quadratique moyen S_i calculé en recourant à n standards j :

$$S_i = \frac{\sum_{j=1}^{n} [(I_j - N_i)\,M_j - A_i\,c_j - B_i]^2}{n-1}. \qquad (3)$$

La fonction $S_i = f(N_i)$ passe par un minimum (*fig.*) pour la valeur I_0 de N_i à laquelle sont associées les valeurs correctes de A et B. Ce minimum correspond à la dispersion minimale des points autour de la droite des moindres carrés (A_i, B_i).

2.2. *La méthode par régression linéaire à trois variables.* — Une autre démarche, c'est celle que nous avons adoptée, consiste à minimiser la somme des carrés des écarts à la droite d'étalonnage

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^{n} [(I_j - I_0) \cdot M_j - A c_j - B]^2, \tag{4}$$

soit

$$\frac{\delta\sigma^2}{\delta I_0} = \frac{\delta\sigma^2}{\delta A} = \frac{\delta\sigma^2}{\delta B} = 0. \tag{5}$$

En utilisant le symbolisme

$$\sum_{j=1}^{n} \frac{1}{n} M_j = \overline{M},$$

la relation (5) s'écrit :

$$\left\{\begin{array}{l} I_0\, \overline{M^2} + A\overline{MC} + B\overline{M} = \overline{IM^2}, \\ I_0\, \overline{MC} + A\overline{C^2} + B\overline{C} = \overline{IMC}, \\ I_0\, \overline{M} + A\overline{C} + B = \overline{IM}. \end{array}\right.$$

Système de trois équations à trois inconnues dont le déterminant principal s'écrit :

$$\Delta p = \begin{vmatrix} \overline{M^2} & \overline{MC} & \overline{M} \\ \overline{MC} & \overline{C^2} & \overline{C} \\ \overline{M} & \overline{C} & 1 \end{vmatrix}$$

et dont les déterminants secondaires :

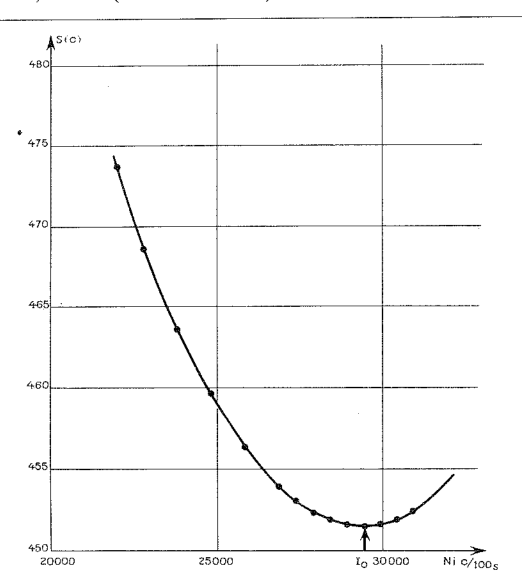
$$\Delta I_0 = \begin{vmatrix} \overline{IM^2} & \overline{MC} & \overline{M} \\ \overline{IMC} & \overline{C^2} & \overline{C} \\ \overline{IM} & \overline{C} & 1 \end{vmatrix}, \quad \Delta A = \begin{vmatrix} \overline{M^2} & \overline{IM^2} & \overline{M} \\ \overline{MC} & \overline{IMC} & \overline{C} \\ \overline{M} & \overline{IM} & 1 \end{vmatrix}, \quad \Delta B = \begin{vmatrix} \overline{M^2} & \overline{MC} & \overline{IM^2} \\ \overline{MC} & \overline{C^2} & \overline{IMC} \\ \overline{M} & \overline{C} & \overline{IM} \end{vmatrix},$$

permettent d'obtenir :

$$I_0 = \Delta I_0 / \Delta_p, \qquad A = \Delta A / \Delta_p \qquad \text{et} \qquad B = \Delta B / \Delta_p. \tag{6}$$

2.3. *Mise en œuvre des calculs : traitements comparatifs.* — L'inconvénient majeur des méthodes itératives est de nécessiter un traitement informatique relativement lourd dès lors que l'on cherche une bonne précision puisque celle-ci dépend notamment du nombre d'itérations effectuées. Par suite, sauf à construire la courbe $S_i = f(N_i)$ (*fig.*) point par point ce qui nous semble rédhibitoire, l'utilisation d'un minicalculateur de poche est exclue.

A l'opposé la démarche que nous proposons se prête à un traitement « léger » parfaitement réalisable sur des calculatrices à 220 pas de programme.



Détermination par itérations successives du minimum de la fonction $S_i = f(N_i)$ correspondant à I_0.

3. COMPARAISON DES RÉSULTATS. — 3.1. *Les conditions d'étalonnage.* — Nous avons cherché à mesurer l'influence de la détermination de I_0 sur la précision globale des calculs.

Comme le montre le tableau I, pour lequel les déterminations ont été faites sur le strontium dans huit standards de roches, I_0 peut varier dans une gamme assez large (800 %), entraînant une fluctuation importante sur la valeur de B, sans que le coefficient de proportionnalité A — le plus important — soit notablement affecté (moins de 2 %). Le plus important reste que le coefficient de corrélation linéaire r^2 — donc la qualité des déterminations analytiques — garde une qualité sensiblement constante.

Cela tient pour l'essentiel à l'allure de la courbe $S_i = f(N_i)$ dont le minimum vrai — donc la valeur exacte de I_0 — est parfois mal localisé, sans que ce défaut affecte sensiblement la qualité des résultats.

TABLEAU I

Influence de la valeur I_0 sur les constantes d'étalonnage et le coefficient de corrélation linéaire r^2 (la valeur (*) est la valeur exacte) : le strontium dans les roches

I_0...........	5 000	15 000	29 990 (*)	40 000
A...........	139 000	138 699	137 814	137 222
B...........	−1 709 949	−3 419 740	−5 981 570	7 694 000
r^2...........	0,99 948	0,99 959	0,99 966	0,99 962

3.2. *Le calcul des concentrations.* — L'analyse du strontium dans des standards géochimiques (tableau II) illustre l'excellente concordance entre les valeurs recommandées et les valeurs déterminées par la méthode de Bougault et coll., quel que soit le mode de calcul adopté.

TABLEAU II

Dosage du strontium dans les roches (les concentrations sont exprimées en parties par million).
Tube argent, 50 kV-50 mA « *Lif* 220 »

Standards	Valeurs recommandées	Valeurs mesurées sans correction	Concentrations corrigées après itération	Concentrations corrigées par régression	
				Avec BR	Sans BR
GSP_1	230,0	230 (*)	234	235	235
BCR_1	330,0	231	326	325	332
BR	1 350,0	870	1 357	1 357	–
W_1	190,0	138	184	184	185
G_2	480,0	506	466	467	476
DRN	400,0	313	396	395	403
DTS_1	0,35	0,21	8,9	8,7	0,48
PCC_1	0,40	0,06	8,1	7,8	0,0

(*) Référence.

Bien entendu ces calculs privilégient toujours, lorsque la gamme des teneurs est large, les échantillons dont le « poids » en élément trace est le plus grand. C'est pourquoi du fait de la présence de standards à faibles concentrations en strontium (DTS_1 et PCC_1), on a intérêt à éliminer le basalte BR dont la contribution est tout à fait écrasante (au demeurant le strontium se situe dans le cas de cette roche plus dans le domaine des mineurs que des traces).

4. CONCLUSION. — Les qualités intrinsèques de cette méthode de détermination des traces et son large domaine d'utilisation nous ont amenés à l'adopter pour les analyses de routine des échantillons géologiques. La relative lourdeur du traitement mathématique qu'elle supposait initialement nous a conduits à proposer un nouveau mode de calcul des paramètres d'étalonnage dont la simplicité devrait ouvrir l'utilisation à tous les laboratoires d'analyse par fluorescence X ne disposant pas de moyens de calcul importants.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

(1) H. BOUGAULT, P. CAMBON et H. TOULHOAT, *X-Ray Spectrom.*, 6, 1977, p. 66.
(2) H. BOUGAULT, 4e *Colloque international sur les Méthodes analytiques par Rayonnements* X, Strasbourg, 1977.

Laboratoire de Chimie minérale, Équipe du laboratoire associé au C.N.R.S. n° 196,
Université Paris-VII, 2, *place Jussieu,* 75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence de réactions d'amphotérisation au cours de la reduction électrochimique du tétraoxyde d'osmium et des chlorodioxoosmates* (VI) *en milieu* HCl. Note (*) de **Bernard Mouchel** et **Claude Brémard,** présentée par M. Gaston Charlot.

La réduction électrochimique de OsO_4 et des chlorodioxoosmates (VI) en milieu HCl concentré conduit à l'obtention de chloroosmates (III). Les processus de transferts électroniques et protoniques ne sont pas simples. Ils se doublent, en effet, de réactions chimiques au niveau du métal et, en particulier, de réactions d'amphotérisation

$$4\,Os\,(III) + Os\,(VIII) \rightarrow 5\,Os\,(IV);$$
$$2\,Os\,(III) + Os\,(VI) \rightarrow 3\,Os\,(IV).$$

The electrochemical reduction at a platinum electrode of both OsO_4 *and chlorodioxoosmate* (VI) *anions in concentrated* HCl *media yields osmium* (III) *and is complicated by the following amphoterisation* (*reverse of disproportionation*) *reactions*

$$4\,Os\,(III) + Os\,(VIII) \rightarrow 5\,Os\,(IV);$$
$$2\,Os\,(III) + Os\,(VI) \rightarrow 3\,Os\,(IV).$$

The formation of osmium (IV) *by these reactions was evidenced using a combination of electrochemical (steady state and cyclic voltammetry, constant potential coulometry) and spectrophotometric techniques.*

La réduction du tétraoxyde d'osmium $Os\,O_4$ [1] et des chlorodioxoosmates (VI) [2] en milieu HCl a fait l'objet d'études succintes par polarographie à l'électrode à gouttes de mercure, mais cette électrode s'est révélée inadaptée à de telles études car le mercure réduit chimiquement en osmates (III) les degrés d'oxydation supérieurs de l'osmium.

Dans cette Note, nous montrons que la réduction électrochimique à l'électrode de platine de l'osmium (VIII) et des osmates (VI) en milieu HCl concentré ($|HCl| > 2\ mol.l^{-1}$) conduit à des chloroosmates (III) et que cette réduction est compliquée par diverses réactions chimiques et, en particulier, par les équilibres de dismutation :

$$4\,Os\,(III) + Os\,(VIII) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 5\,Os\,(IV),$$

$$2\,Os\,(III) + Os\,(VI) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} 3\,Os\,(IV),$$

qui apparaissent totalement déplacés dans le sens de l'amphotérisation (sens 1).

1. Réaction d'amphotérisation entre l'osmium (VIII) et l'osmium (III). — Les voltamogrammes à une microélectrode de platine tournante du tétraoxyde d'osmium en solution dans HCl présentent une seule vague cathodique dont le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ varie avec la concentration en acide. Par coulométrie à un potentiel imposé situé sur le palier de cette vague ($E_{1/2} = +80$ mV, $|HCl| = 3{,}3\ mol.l^{-1}$), l'osmium (VIII) est réduit en osmium (III). La figure 1 représente l'évolution du spectre ultraviolet-visible au cours de la réduction.

L'analyse numérique des mesures spectrophotométriques [3] indique la présence dans le milieu considéré d'un nombre total d'espèces absorbantes égal à 3 et, par conséquent, d'une espèce intermédiaire. L'intensité des bandes de transfert de charge coordinat → métal dans la région 320-400 nm permet d'attribuer le degré d'oxydation (IV) à cette espèce intermédiaire [4].

Les voltamogrammes tracés au cours de la coulométrie montrent l'existence en début de réduction d'une vague anodique de faible intensité et qui est précédée d'un maximum

arrondi; ce dernier disparaît par la suite. En fin de réduction, la forme des courbes voltampérométriques se modifie et leur allure présente un caractère réversible. La vague anodique finale ($E_{1/2} = +100$ mV, $|HCl| = 3,3$ mol . l^{-1}) possède une intensité environ cinq fois plus faible que celle de la vague cathodique de l'osmium (VIII) et peut être attribuée à l'oxydation de l'osmium (III) en osmium (IV).

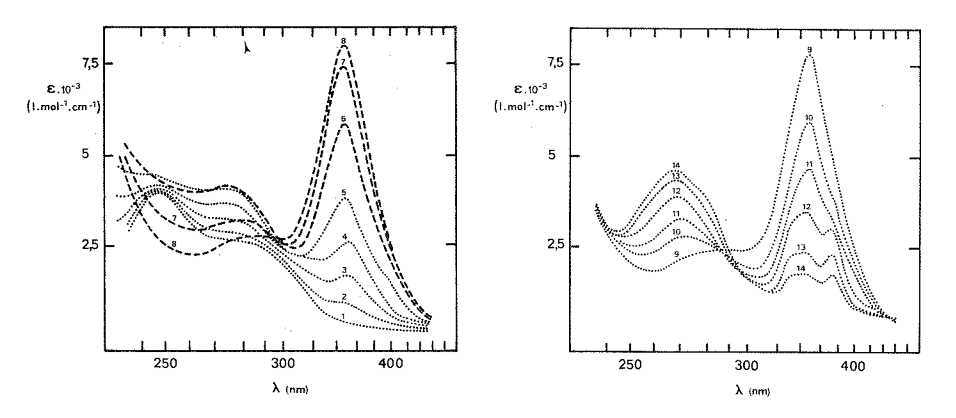


Fig. 1. — Évolution du spectre d'absorption au cours de la réduction électrochimique de OsO_4, $E_i = -0,15$ V, $|HCl| = 3,3$ mol . l^{-1}, $C_T = 1,2 . 10^{-4}$ mol . l^{-1}.

A priori, l'apparition transitoire du degré d'oxydation (IV) peut résulter de l'un des deux processus suivants :

1. Réduction de l'osmium (VIII) en deux étapes successives :

$$\text{Os (VIII)} \xrightarrow{+4e} \text{Os (IV)} \xrightarrow{+e} \text{Os (III)}.$$

2. Réaction secondaire de l'osmium (III) issu de la réduction de l'osmium (VIII) avec le restant de ce dernier :

$$\text{Os (VIII)} + 4\,\text{Os (III)} \rightarrow 5\,\text{Os (IV)}.$$

En fait, le processus 1 ne peut être retenu puisque l'osmium (IV) est plus facilement réductible que l'osmium (VIII) : la vague d'oxydation de l'osmium (III) en osmium (IV) présente un $E_{1/2}$ qui est 20 mV plus positif que celui de la vague de réduction de l'osmium (VIII) en osmium (III).

La réaction d'amphotérisation est facilement mise en évidence en ajoutant du tétraoxyde d'osmium pratiquement incolore à la solution jaune pâle d'osmium (III) : la coloration jaune citron caractéristique de l'osmium (IV) apparaît immédiatement. Cette observation qualitative est confirmée par spectrophotométrie.

2. Réaction d'amphotérisation entre l'osmium (VI) et l'osmium (III). — Les chlorodioxoosmates (VI) oxydent également les chlorocomplexes d'osmium (III). L'addition de quantités croissantes de $[Os^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$ (espèce d'osmium (VI) prédominante dans le milieu considéré ([5])) à une solution d'osmium (III) dans $|HCl| = 6,17$ mol . l^{-1} provoque l'apparition dans le spectre ultraviolet-visible, des intenses bandes de transfert de charge caractéristiques des chloroosmates (IV). La réaction est rapide et totale dès la stœchiométrie.

Celle-ci est obtenue par spectrophotométrie par l'intermédiaire de la courbe de variation de densité optique à 350 nm en fonction du rapport Os (VI)/Os (III); cette fonction présente une discontinuité pour le rapport 1/2. La stœchiométrie de la réaction est donc :

$$2\,\text{Os (III)} + \text{Os (VI)} \rightarrow 3\,\text{Os (IV)}.$$

Cette réaction rapide d'amphotérisation complique les phénomènes intervenant lors de la réduction électrochimique de l'osmium (VI) en osmium (III).

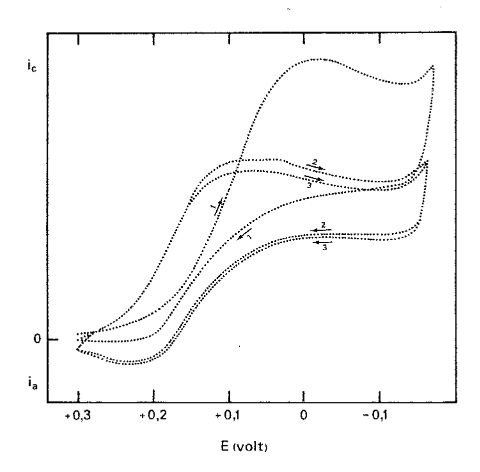


Fig. 2. — Voltamétrie cyclique, |HCl| = 6,17 mol.l^{-1}, |Os (VI)| = 9,08.10^{-4} mol.l^{-1}, vitesse de balayage v = 3 V.mn^{-1}.

La courbe donnant l'intensité du courant d'électrolyse à potentiel constant en fonction du temps d'électrolyse (|HCl| = 3,3 mol.l^{-1}, concentration totale en osmium $C_T = 1{,}04 \cdot 10^{-2}$ mol.l^{-1}, potentiel imposé $E_i = -150$ mV par rapport à l'électrode au calomel saturé) présente une forme particulière du fait de l'amphotérisation : l'intensité en début de réduction croît jusqu'à une valeur maximale et décroît normalement ensuite. Une telle allure de courbe peut être obtenue théoriquement en admettant la formation transitoire par amphotérisation d'osmium (IV) plus facilement réductible que l'osmium (VI).

La réaction d'amphotérisation permet également d'expliquer l'allure particulière du voltamogramme des solutions d'osmium (VI), obtenu par variation linéaire de tension sur l'électrode stationnaire de platine (*fig.* 2).

L'important pic cathodique observé lors du premier cycle correspond à la réduction à l'électrode de $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ en chloroosmates (III). Le pic anodique ensuite obtenu en inversant le sens de balayage possède une intensité relativement faible. *A priori*, ceci peut être dû, soit à l'existence d'espèces d'osmium (III) non électrooxydables dans la zone de potentiel balayée, soit à une transformation chimique d'espèces chlorées d'osmium (III) en des espèces non réoxydables. C'est cette dernière explication qui correspond à la réalité : la réaction d'amphotérisation produit des osmates (IV) non électrooxydables dans tout le domaine d'électroactivité. Notre interprétation est confirmée par :

1. Le déplacement vers des potentiels plus positifs du pic cathodique obtenu lors du second cycle : l'osmium (IV) produit par amphotérisation est plus facilement réductible que l'osmium (VI) (*vide supra*).

2. La légère augmentation de l'intensité du pic anodique au cours des balayages successifs : l'appauvrissement en ions $[OsO_2Cl_4]^{2-}$ dans la couche de diffusion diminue le rôle joué par la réaction d'amphotérisation. L'état stationnaire correspond à des systèmes chloroosmates (IV)/chloroosmates (III).

CONCLUSION. — La mise en évidence des réactions d'amphotérisation :

$$\text{Os (VIII)} + 4\,\text{Os (III)} \rightarrow 5\,\text{Os (IV)}$$

et

$$\text{Os (VI)} + 2\,\text{Os (III)} \rightarrow 3\,\text{Os (IV)}$$

[la réaction 3 Os (VIII) + 2 Os (III) → 5 Os (VI) ne se produit pas à 25°C] tend à démontrer que les équilibres de dismutation sont courants dans la chimie des solutions ioniques de l'osmium [(6), (7)]. Des équilibres de dismutation se produisent également lors de la réduction électrochimique de OsO_4 en milieu sulfurique.

Toutefois, les réactions d'amphotérisation ne sont pas les seules réactions chimiques associées aux transferts électroniques. En effet, il se produit aussi des réactions d'aquation et d'anation (réactions de substitution dans la sphère de coordination des complexes entre une molécule d'eau et un anion comme Cl^-) affectant les chloroosmates (IV) et (III). La nature et la filiation de ces espèces fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) L. MEITES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4631.
(2) R. E. COVER et L. MEITES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4706.
(3) R. M. WALLACE et S. M. KATZ, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3890.
(4) S. KULPRATHIPANJA, D. J. HNATOWICH et S. TREVES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1977, p. 933.
(5) B. MOUCHEL et C. BREMARD, manuscrit soumis pour publication.
(6) J. P. BEAUFILS, M. HELLIN et F. COUSSEMANT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 496.
(7) J. C. BAVAY, J. NICOLE, G. NOWOGROCKI et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1293.

B. M. : *Laboratoire de Chimie minérale appliquée;*
C. B. : *Laboratoire de Chimie minérale I,*
Université de Lille-I, B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Obtention de bore rhomboédrique α par dissociation du triiodure de bore, spectre d'absorption infrarouge du bore α.* Note (*) de **Christian Brodhag** et **François Thévenot,** présentée par M. Gaston Charlot.

Différents dépôts de bore ont été obtenus par dissociation du triiodure de bore entre 800 et 950°C, sous vide, dans des tubes de silice de différentes configurations. En général, le triiodure réagit avec la silice, néanmoins dans certains cas nous avons pu préparer du bore rhomboédrique α. Les essais de transport chimique en tube scellé du bore par l'iode ont été infructueux. Le spectre d'absorption infrarouge du bore α est précisé : bandes importantes à 920, 805 et 705 cm^{-1} et une bande faible à 750 cm^{-1}.

Various boron deposits have been obtained by dissociation of boron triiodide between 800 *and* 950°C *under vacuum in silica tubes of different forms. The triiodide generally reacts with silica, but in certain cases we were able to prepare α rhombohedral boron. Tests for the chemical transport of boron through iodine in a sealed tube did not succeed. The infrared absorption spectrum of α boron is specified: large bands at* 920, 805 *and* 705 cm^{-1} *and a small one at* 750 cm^{-1}.

INTRODUCTION. — Dans le cadre d'une étude sur les composés interstitiels du bore α, [(1), (2)] nous avons été amenés à préciser les propriétés de cette variété rhomboédrique α du bore. Le bore α est préparé (3 a, b) soit par réduction du tribromure de bore par l'hydrogène entre 700 et 850°C (4), soit par dissociation du triiodure de bore entre 800 et 1 000°C, le plus souvent, sur un support métallique chaud, ce qui entraîne souvent une pollution du bore α par le métal [(5) à (9 a)]. N'utilisant qu'un seul réactif, BI_3, que l'on peut purifier, cette synthèse aurait dû permettre l'obtention d'un bore α pur. Nous avons étudié la dissociation de BI_3 sous vide dans des tubes de silice. Malheureusement on sait que BI_3 attaque la silice dès 550°C; à 750°C, BI_3 disparaît et il se forme du tétraiodure de silicium (10). Pour éviter cette attaque nous avons, dans certains cas, sans grand succès, protégé l'intérieur de la silice par un dépôt de carbone pyrolytique ou de nitrure de bore, obtenus respectivement par crackage d'acétone ou de 2.4.6-trichloroborazole (11).

PRÉPARATION DU TRIIODURE DE BORE. — Parmi les synthèses connues [(9 b), (12), (13)] nous avons utilisé la réaction de l'iode sur le tétrahydroborate de potassium (2). Nous avons opéré avec un excès d'hydroborate, le rendement est de 60 à 70 % par rapport à l'iode dans la réaction supposée (1) [(13), (14)] :

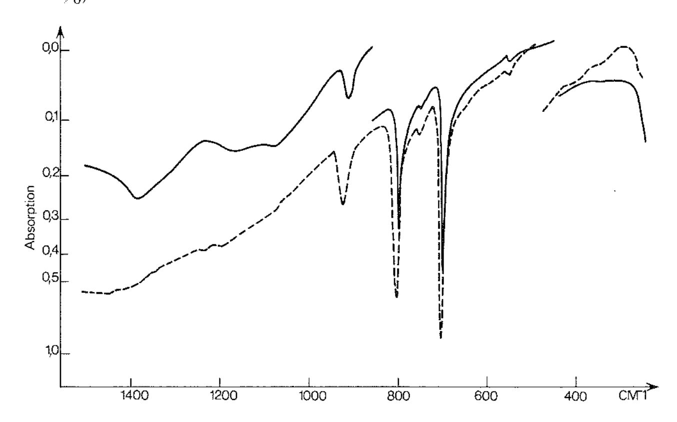
$$(1)\qquad 3\,KBH_4 + 8\,I_2 \xrightarrow{n\text{-heptane}} 3\,KI + 3\,BI_3 + 4\,H_2 + 4\,HI.$$

L'élimination du solvant et la purification en triiodure peut se faire selon différentes méthodes : recristallisation, sublimation, distillation, fusion de zone [(3 a, b), (7), (8), (9 a, b), (12), (15)]. Si on se limite à une distillation de BI_3 il faut opérer avec le plus grand soin faute de quoi le bore obtenu en début de dissociation peut être fortement contaminé en carbone (8 % dans un cas très défavorable).

DISSOCIATION DU TRIIODURE DE BORE. — Après introduction dans des ampoules de quartz, éventuellement revêtues de carbone ou de nitrure de bore, l'iodure de bore est refroidi à la température de l'azote liquide et les ampoules sont scellées sous vide. Les températures de fusion et d'ébullition de BI_3 sont respectivement de 45 et 208°C à la pression atmosphérique (12). Nous étudions la dissociation entre 800 et 900°C, dans des enceintes scellées, la pression étant fixée par un point froid. Deux systèmes sont mis en œuvre.

(*a*) *ampoules de silice cylindriques*. — La moitié de l'ampoule est chauffée par un four, l'autre moitié est refroidie, soit par l'air ambiant dans les montages horizontaux, soit à 50°C dans un bain d'eau thermostatée dans les montages verticaux.

Le refroidissement à l'air étant insuffisant la plupart des ampoules horizontales ont explosé. Cependant au départ de 4,2 g de BI_3 dans une ampoule de 20 cm^3 revêtue de carbone, nous avons obtenu un dépôt mal cristallisé, impossible à séparer du carbone (teneur en carbone 40 %).



Spectre d'absorption infrarouge du bore rhomboédrique α (dans une pastille KBr),——— dissociation de BI_3, méthode « va et vient »; --------- réduction de BBr_3 par l'hydrogène.

Pour les montages verticaux, l'ampoule est fortement attaquée, après 100 à 450 h. On obtient un faible dépôt, mal cristallisé, difficile à caractériser, très adhérent, qui se détache au refroidissement en écailles spiralées entraînant une couche de silice, visible sur le spectre d'absorption infrarouge. Mais à la surface du triiodure de bore liquide, nous avons observé l'apparition d'un liquide brûnatre qui empêche la vaporisation et donc le renouvellement de la phase gazeuse dans la zone chaude. Il pourrait s'agir d'un sous-iodure lourd $B_x I_y$ ([16]), soit plus probablement d'un mélange eutectique BI_3 et SiI_4 ([12]).

(*b*) *montage « va et vient »*. — Afin d'assurer le renouvellement de l'iodure de bore gazeux dans la zone chaude, nous avons utilisé le montage décrit par ([17]); il est composé d'un tube de silice horizontal (diamètre 20, longueur 400 mm), placé dans un four, et prolongé à chaque extrémité par deux réservoirs cylindriques verticaux pouvant contenir BI_3 liquide et être portés alternativement à 100°C et aux températures de la carboglace et de l'azote liquide. BI_3 s'évapore dans la réserve chaude, traverse le four porté à 840-950°C, se dissocie en partie, et vient se condenser avec l'iode formé dans la partie froide. On opère plusieurs passages en permutant le rôle des réserves; à partir de quatre passages, le rendement ne paraît pas s'améliorer.

Le dépôt se fait en deux étapes. Au début, un dépôt de bore « miroir », très adhérent, se décolle au refroidissement par écailles spiralées. Ce produit est amorphe aux rayons X et son spectre d'absorption infrarouge est proche de celui de la silice. On peut penser que BI_3 réagit avec la silice et donne SiI_4 qui devient prépondérant en phase gazeuse ([10]); les traces de solvant éventuelles sont dissociées. Les dépôts de bore « miroir » impurs peuvent contenir jusqu'à 8 % de carbone, 6 % d'oxygène et 4 % de silicium, surtout sous forme de SiO_2 (une attaque fluorhydrique abaisse cette teneur à 0,26 %).

La deuxième étape est le dépôt d'amas de bore rhomboédrique α qui se développent à partir de la croissance vermiculaire. Le rendement total de dissociation est voisin de 40 %. Étant donné qu'une quantité fixe de bore est nécessaire pour former le premier dépôt, l'apparition de bore α n'est possible que pour de grandes quantités de BI_3 (bien supérieures à 90 g dans notre montage). La contamination par le silicium et les mauvais rendements rendent cette préparation du bore α peu intéressante comparée à la réduction du tribromure de bore par l'hydrogène ([4]).

TRANSPORT CHIMIQUE DU BORE PAR L'IODE. — Dans des ampoules de silice (diamètre 26, longueur 250 mm), non revêtues, scellées sous vide, contenant 5 mg d'iode par centimètres cubes, placées dans un four bitherme, on chauffe du bore amorphe (1 à 3 g) ou rhomboédrique β (3 g) à 850-900°C, la partie froide étant maintenue à 400-450°C. Au bout d'un mois on n'a pas observé de transport du bore en gradient négatif. Par contre, si on prolonge pendant 19 jours le chauffage de l'ampoule contenant le bore cristallisé, porté cette fois à 1 050°C, il se produit un transport d'environ 10 % du bore de départ vers la zone à 430°C. Le tube de silice est attaqué. Le dépôt est constitué par du siliciure de bore B_4Si, parfaitement caractérisé par son spectre de diffraction X et son analyse ($Si_{tr} = 39{,}48$ %; $Si_{th} = 39{,}37$ %). Avec le même gradient ([18]) avait obtenu du bore amorphe fortement pollué par du silicium; par contre ([15]) a observé le transport du bore amorphe chauffé à 850°C vers la zone chaude à 1 020°C sous forme de bore rhomboédrique β.

CARACTÉRISATION ET ABSORPTION INFRAROUGE DES DÉPÔTS. — Les produits préparés sont soigneusement analysés chimiquement ([19]) et caractérisés par leurs spectres de diffraction X et d'absorption infrarouge (concentration 1/120 dans des pastilles de KBr).

Les amas de bore rhomboédrique α obtenus par dissociation de BI_3 (va et vient) sont formés de microcristaux, peu adhérents les uns aux autres et donnent des spectres bien résolus de diffraction X ([6]), Raman ([20]) et d'absorption infrarouge, identiques à ceux du bore α que nous avons préparé par réduction du tribromure de bore par l'hydrogène ([4]), de pureté supérieure à 98 % ([19]).

Les spectres d'absorption infrarouge donnés dans la littérature sont assez différents [([9 c]), ([21]), ([22]), ([24])]. Nous avons observé que le bore α préparé est très divisé et très réactif, en particulier il s'oxyde facilement à l'air et se recouvre d'acide borique, que l'on peut éliminer avec du méthanol [on ne décèle pas de sous oxyde B_6O ([1])]. Aux deux bandes caractéristiques à 705 et 805 cm^{-1} [([9 c]), ([21]), ([22]), ([24])], il faut ajouter une bande un peu plus large à 920 cm^{-1} [([22]), ([23])]. Par contre les bandes beaucoup plus faibles signalées par ([22]), d'une part à 548 et 1 200 cm^{-1}, et que nous avons également parfois observées, sont à rapprocher de l'acide borique, d'autre part à 1 080 cm^{-1} la bande peut être due à la présence de silice. Par ailleurs, nous trouvons une bande faible à 750 cm^{-1} signalée [([23]), ([24])], qui se trouve à la même longueur d'onde que la vibration de l'icosaèdre isolé dans ($B_{12}H_{12}^{2-}$)[([9 c]), ([21])] et qui existe dans nos spectres de bore β.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

([1]) H. J. BECHER et F. THÉVENOT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 410, 1974, p. 274.

([2]) C. BRODHAG, *D.E.A. Chimie minérale physique*, Grenoble, 1975.

([3]) V. I. MATKOVICH, *Boron and Refractory Borides*, Springer, Berlin, 1977, (*a*) R. NASLAIN, p. 139; (*b*) J. A. UGAI et N. E. SOLOVIEW, p. 227.

([4]) P. HAGENMULLER et R. NASLAIN, *Rev. int. hautes tempér. et réfract.*, 2, 1965, p. 225.

([5]) L. V. MCCARTY, J. S. KASPER, F. H. HORN, B. F. DECKER et A. E. NEWKIRK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2592.

(6) B. F. DECKER et J. S. KASPER, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 503.
(7) L. V. McCARTY et D. R. CARPENTER, *J. electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 38.
(8) E. AMBERGER et W. DIETZE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 332, 1964, p. 131.
(9) G. K. GAULE, *Boron*, vol. 2, *Preparation, Properties and Applications*, Plenum Press, New York, 1965; (*a*) E. AMBERGER et W. DIETZE, p. 1; (*b*) A. F. ARMINGTON, J. T. BUFORD et R. J. STARKS, p. 21; (*c*) H. J. BECHER, p. 89.
(10) J. BOUIX et R. HILLEL, *J. cryst. growth*, 38, 1977, p. 61.
(11) E. AMBERGER et H. SCHMIDT, *Z. Naturforsch*, 26, 1971, p. 641.
(12) A. F. ARMINGTON, G. F. DILLON et R. F. MITCHELL, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 230, 1964, p. 350.
(13) H. MONGEOT, *Thèse*, Lyon, 1968.
(14) J. CUEILLERON et H. MONGEOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1966, p. 76.
(15) J.C. VIALA, *Thèse*, Lyon, 1977.
(16) W. C. SCHUMB, E. L. GAMBLE et M. D. BANUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3225.
(17) V. H. TIENSUU, *Ph. D.*, Cornell University, 1962.
(18) A. F. ARMINGTON, *J. cryst. growth*, 1, 1967, p. 47.
(19) F. THÉVENOT et J. CUEILLERON, *Analusis*, 5, 1977, p. 105.
(20) W. RICHTER et K. PLOOG, *Phys. stat. sol.*, 68 *b*, 1975, p. 201.
(21) H. J. BECHER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 321, 1963, p. 217.
(22) O. A. GOLIKOVA et coll., 4e *Congrès internat. sur le bore*, Tbilissi, 1972.
(23) H. J. BECHER, Communication particulière.
(24) Y. A. UGAI et coll., *Ibid* (22).

Centre de Chimie-Physique,
École nationale supérieure des Mines, 158, *cours Fauriel*, 42023 *Saint-Étienne Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de sels basiques à cation ammonium quaternaire optiquement actif.* Note (*) de **Michèle Amouyal** et **Hikaru Sekiguchi,** transmise par M. Georges Champetier.

La synthèse d'un certain nombre de sels basiques à cation ammonium quaternaire optiquement actif a été abordée.
L'acétate de *d*-méthylallylphénylbenzylammonium a été obtenu. Éthanolate, propanolate et hydroxyde de ce même ammonium se décomposent entièrement quand leur solution dans l'éthanol ou l'eau est concentrée ou amenée à sec.

The synthesis of some basic optically active quaternary ammonium compounds was attempted. d-Methylallylphenylbenzylammonium acetate was obtained but the ethoxide, the propoxide and the hydroxide were entirely decomposed when their solution in ethanol or water was either concentrated or dried.

INTRODUCTION. — La première résolution optique d'un sel d'ammonium quaternaire asymétrique : l'iodure de *dl*-méthylallylphénylbenzylammonium (que nous désignerons iodure de *dl*-MAPB) a été effectuée en 1899 par Pope ([1]). Le cation MAPB est l'un des plus asymétriques qui ait été résolu et il ne comporte pas de substituant sur l'azote susceptible de donner lieu à une dégradation d'Hofmann.

Jusqu'à présent, n'ont été synthétisés que des halogénures d'ammonium quaternaire optiquement actif, ou d'autres sels neutres, tels que nitrate ou perchlorate. Parmi les sels basiques, on ne connaît que l'hydroxyde, en solution diluée.

Dans la présente étude, nous avons abordé la préparation de sels basiques de *dl*- et *d*-MAPB : alcoolates, lactamates, acétate, hydroxyde à l'état pur ou en solution concentrée.

Pour synthétiser de tels sels optiquement actifs, il faut d'abord séparer les énantiomères de l'iodure de *dl*-MAPB, ce qui mène à l'obtention d'un halogénure de *d*-MAPB, puis synthétiser à partir de l'halogénure approprié, les alcoolates, l'acétate ou l'hydroxyde.

Notons que certains sels basiques d'ammonium quaternaire sont utilisés comme catalyseurs de polymérisation, comme pour les lactames par exemple ([2]).

I. ACÉTATE DE *dl*- OU DE *d*-MAPB. — Aucune tentative pour préparer ce sel n'a été rapportée dans la littérature. Nous avons réussi à le préparer à partir d'acétate d'argent et d'iodure de MAPB, dans le méthanol. La spectrométrie infrarouge, l'analyse élémentaire, la conductimétrie et, pour l'acétate de *d*-MAPB, la polarimétrie, ont servi à caractériser le sel et à déterminer sa pureté.

II. HYDROXYDE DE *dl*-MAPB. — De nombreux auteurs [([3]), ([4])] ont observé qu'il était impossible d'isoler des hydroxydes d'ammonium quaternaire autrement que sous la forme d'hydrates dont la déshydratation est toujours accompagnée par la décomposition.

Pour notre part, nous avons constaté qu'aucun hydrate d'hydroxyde de *dl*-MAPB ne se dépose dans une solution hydro-alcoolique (1 : 1) de ce sel, préparé comme l'a fait Wedekind ([5]) au moyen d'oxyde d'argent et d'iodure de *dl*-MAPB. Cependant l'éthanol pourrait gêner la cristallisation de l'hydrate s'il existe.

La solution initialement 0,02 N a été concentrée à 0°C jusqu'à 0,27 N ; à ce stade, la décomposition de l'ammonium quaternaire est relativement importante, comme le montre le tableau.

En distillant l'éthanol et l'eau à sec, nous avons obtenu une masse cristalline non homogène dont la composition, déterminée par analyse élémentaire, n'est pas celle de l'hydroxyde de

TABLEAU

T ([a])...........	0,023	0,092	0,27
$n \times 10^3$ ([b]).......	2,16	1,98	1,55

([a]) T est la normalité de la solution d'hydroxyde de *dl*-MAPB déterminée par dosage par l'acide chlorhydrique; ([b]) *n* est le nombre de moles de composés basiques dans la solution : $n = T \times$ volume.

dl-MAPB. Par la méthode de Walker et Johnston ([3]), où on obtient l'hydroxyde en solution aqueuse, nous n'avons pas non plus isolé l'hydrate. De plus, cette méthode présente l'inconvénient par rapport à la première de donner lieu à une réaction incomplète.

III. ALCOOLATES ET LACTAMATES DE *dl*-MAPB. — 1. *Alcoolates de dl*-MAPB. — La méthode généralement suivie est celle de Meisenheimer ([6]) qui a préparé l'éthanolate de tétraméthylammonium par réaction d'éthanolate de sodium avec le bromure ou le chlorure de tétraméthylammonium dans l'éthanol. Elle n'a cependant pas donné de résultats satisfaisants dans notre cas.

En effet, le bromure de MAPB est peu soluble dans l'éthanol (2 g/100 ml à 20°C) tandis que le bromure de sodium formé l'est dans le volume de solvant utilisé. Lors d'addition d'éther comme agent précipitant du bromure de sodium, le bromure de MAPB, et peut-être également l'éthanolate de MAPB, précipitent en même temps partiellement et après filtration de ces divers produits, nous obtenons de l'éthanolate de MAPB mélangé à de l'éthanolate de sodium.

Après distillation complète de l'éthanol, nous n'obtenons que l'éthanolate de sodium, dont la nature a été confirmée par analyse élémentaire et spectrométrie infrarouge.

En procédant comme précédemment mais en utilisant comme l'a fait Tarbell ([7]) le propanolate de potassium et le propanol dans lequel le bromure de potassium est peu soluble, nous avons seulement obtenu une huile non basique. Dans ce cas, il est clair que le propanolate de MAPB s'est décomposé.

2. *Lactamates de dl*-MAPB. — La décomposition de l'éthanolate de MAPB est si complète qu'il n'a pas été possible de l'utiliser dans la préparation de sels de MAPB et de lactame (pipéridone ou pyrrolidone) selon la méthode élaborée par H. Sekiguchi et P. Tsourkas-Rapacoulia ([8]), pour les composés à cations ammonium quaternaire symétrique.

Remarques. — L'acétate de MAPB est plus stable que les alcoolates ou l'hydroxyde car les sels d'un même ammonium quaternaire se décomposent d'autant plus facilement que l'anion est plus basique ou nucléophile. Enfin, même si on arrive à obtenir des sels basiques pour un cation donné, ces composés sont généralement peu stables car l'asymétrie favorise les déplacements électroniques et conduit à des réactions de décomposition.

MODES OPÉRATOIRES. — 1. *Halogénures de d*-MAPB. — La résolution optique se fait ([1]) par cristallisation fractionnée dans l'acétone du mélange de *d*-10-camphosulfonate de *d*-MAPB et *d*-10-camphosulfonate de 1-MAPB. En effet, le premier sel est moins soluble dans l'acétone que son diastéréoisomère et précipite en premier.

Point de fusion : 173°C [déterminée par analyse thermique différentielle, référence ([9]) : 171-173°C].

Pouvoir rotatoire moléculaire $[\varphi]_D^{22} = +218{,}6°$, référence ([9]) : $[\varphi]_D^{14} = 218{,}1°$ dans l'eau.

Le rendement est faible : 20 %.

A partir de *d*-10-camphosulfonate de *d*-MAPB, on obtient facilement l'iodure et le bromure de *d*-MAPB par action d'iodure ou de bromure de potassium. Par contre, cette méthode ne permet pas d'accéder au chlorure.

Bromure de *d*-MAPB : $[\varphi]_D^{21} = +204{,}8°$ dans l'éthanol (à partir du *d*-10-camphosulfonate de *d*-MAPB : $[\varphi]_D^{21} = +193°$), référence [1] : $[\varphi]_D = +218°$. Iodure de *d*-MAPB : $[\varphi]_D^{22} = +157{,}8°$ dans le mélange méthanol-acétone (1 : 1) (à partir du *d*-camphosulfonate de *d*-MAPB : $[\varphi]_D^{22} = +163{,}4°$), référence [1] : $[\varphi]_D = +192°$.

La pureté optique de l'halogénure obtenu varie suivant celle du camphosulfonate utilisé.

2. *Acétate de dl*-MAPB. — De l'acétate d'argent (0,035 moles) est ajouté à une solution d'iodure de *dl*-MAPB (0,02 moles) dans du méthanol (200 ml). La suspension est agitée plusieurs heures. La quantité de l'ensemble des sels d'argent récupérés après filtration est celle calculée pour une réaction complète, et les tests pour déceler la présence d'ions iodure et argent dans le filtrat sont négatifs. Après traitement de la solution sur charbon actif, le méthanol est distillé à 0°C et le résidu visqueux et incolore se solidifie après addition et distillation répétées d'acétone. Point de fusion : 90-105°C; rendement : 80 % environ (difficiles à déterminer à cause de l'hygroscopie du sel).

Analyse élémentaire : Calc. (%) : N, 4,71; C, 76,73; H, 7,8; Tr. (%) : N, 4,48; C, 76,64; H, 8,0.

3. *Acétate de d*-MAPB. — Il a été préparé par la méthode précédente, à partir de l'iodure de *d*-MAPB préparé précédemment : $[\varphi]_D^{24} = +165{,}9°$ dans le mélange eau-acétone (1 : 1).

Sa pureté optique est fonction de celle de l'iodure utilisé.

(*) Séance du 16 janvier 1978.

(1) W. J. Pope et S. J. Peachey, *J. Chem. Soc.*, 75, 1899, p. 1127-1131.

(2) H. Sekiguchi, P. Tsourkas-Rapacoulia et B. Coutin, *J. Polym. Sc. Symposium*, 42, 1973, p. 51.

(3) J. Walker et J. Johnston, *J. Chem. Soc.*, 1905, p. 955-961.

(4) D. L. Fowler, W. V. Loebenstein, D. B. Pall et C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1140-1142.

(5) E. Wedekind, *Chem. Ber.*, 38, 1905, p. 1838-1844.

(6) J. Meisenheimer, *Ann. Chem.*, 397, 1913, p. 295.

(7) D. S. Tarbell et J. R. Vaughan Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 231-233.

(8) P. Tsoukas-Rapacoulia et H. Sekiguchi, *Bull. Soc. chim. France*, 1974, p. 2585-2588.

(9) W. J. Pope et A. W. Harvey, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 828-841.

Laboratoire de Physico-chimie structurale et macromoléculaire,
Laboratoire associé au C.N.R.S.,
École supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris,
10, *rue Vauquelin*, 75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation d'hétérocycles azotés à partir du maltol* (1).

Note (*) de **Gérard Bastian, Michel Hubert-Habart** et **René Royer,** présentée par M. Henri Normant.

La méthoxy-3 méthyl-2 pyrone-4 donne un pyrazole avec l'hydrazine et des pyrimidines avec la guanidine, avec la cyanoguanidine et avec la thiourée.

3-methoxy 2-methyl 4-pyron yields a pyrazole with hydrazine and pyrimidines with guanidine, cyanoguanidine and thiourea.

Alors que la plupart des benzo-γ-pyrones peuvent être transformées en hétérocycles azotés sous l'action de réactifs diaminés ou amidiniques [(2) à (6)], les γ-pyrones plus fragiles s'y prêtent difficilement. Ainsi, c'est seulement dans de strictes conditions, qui doivent être adaptées à chaque cas, que la diméthyl-2.6 pyrone-4 arrive à donner un pyrazole avec l'hydrazine [(7), (8)] et des pyrimidines avec l'urée, la thiourée, la guanidine et certains dérivés de la guanidine [(9), (10)]. La pyrone-4 elle-même est rapidement dégradée dans ces conditions, par n'importe lequel des réactifs considérés. C'est également le cas du maltol ou hydroxy-3 méthyl-2 pyrone-4 **1**.

O, OR, CH_3, O

1 : R=H

2 : R=CH_3

Or, nous avions constaté que le même type de transformation s'effectue beaucoup mieux avec la méthoxy-4 méthyl-6 pyrone-2 et l'éthoxy-4 coumarine qu'avec les α-pyrones hydroxylées en 4 correspondantes [(10), (12)]. Nous avons donc essayé de la réaliser avec l'éther méthylique **2** du maltol, à défaut de pouvoir le faire avec ce phénol lui-même.

L'éther **2** ($É_{11}$ 119-120°; liquide ambré, $n_D^{24°} = 1{,}519\ 0$) s'obtient facilement, avec un rendement de 80 %, en traitant le maltol par le sulfate de méthyle, en présence de carbonate de potassium, dans l'acétone.

Cet éther est extrêmement sensible à l'attaque nucléophile qui affecte son sommet **6** en provoquant la rupture de sa liaison en 1.6. Il donne ainsi avec la pipéridine, après quelques heures dans l'éthanol à 20°, près de 70 % d'un composé (F 82-83°) dont le spectre de RMN ^1H révèle qu'il possède la structure **3**. Ce composé résulte nécessairement d'une ouverture orientée de l'hétérocycle pyronique, consécutive à la fixation du réactif basique.

$$\text{(pipéridino)N-CH=CH-C(OH)=C(O-CH_3)-C(=O)-CH_3}$$

3

L'attaque par l'hydrazine s'effectue de façon comparable, quoique plus difficilement. Il faut en effet opposer un excès (5 moles) de ce réactif à l'éther **2**, pendant 5 h dans l'éthanol à l'ébullition, pour former 15 % seulement du pyrazole **4** (F 193°) dont la structure est également déduite de son spectre de RMN ^1H. Un tel pyrazole ne peut évidemment provenir que d'une condensation entre l'hydrazine et un intermédiaire hydrazinique à séquence β-hydroxy carbonylée, analogue au dérivé pipéridinique **3**. Le fait qu'il ne soit pas isolable

et qu'une faible partie seulement en soit stabilisée sous forme de pyrazole **4** tend toutefois à montrer que cet intermédiaire hydrazinique est moins stable, au moins dans les conditions de sa formation, que le dérivé pipéridinique **3** correspondant. Il convient de signaler à ce sujet que ce dernier ne se condense pas plus avec l'hydrazine dans l'éthanol à l'ébullition qu'avec l'urée ou la guanidine, même en présence d'éthylate de sodium.

OCH_3 ; CH_3 ; CH_2–CH=N–NH_2 ; N ; N ; H

4

Par traitement avec un excès de carbonate de guanidine (5 moles) dans le diméthyl formamide pendant 6 h à l'ébullition, l'éther **2** fournit environ 30 % d'une amino-2 pyrimidine **5** (F 170-171°) nantie en position 4 d'une chaîne méthoxy acétonique dont la RMN indique qu'elle comporte 75 % de forme cétonique et 25 % de forme énolique, à la suite de recristallisation dans le méthanol. La structure de cette pyrimidine prouve que la guanidine réagit simultanément ou successivement en 6 et en 4 sur la pyrone **2**. La transformation débute sans doute comme dans les cas précédents par fixation en 6 avec ouverture en 1.6 mais elle est suivie en l'occurrence d'une hétérocyclisation intramoléculaire de l'intermédiaire guanidinique, plutôt que de sa condensation intermoléculaire avec la guanidine en excès.

OCH_3 ; CH–C(=O)–CH_3 ; N ; N ; NH_2 ⇌ OCH_3 ; C=C ; CH_3 ; OH ; N ; N ; NH_2

5

La thiourée seule n'est pas capable de rompre l'hétérocycle pyronique et il faut donc un adjuvant assez basique pour lui permettre de réagir avec l'éther **2**, sous réserve que les conditions de son emploi empêchent ou, tout au moins, limitent la dégradation trop rapide ou trop poussée de cet éther. Nous y sommes parvenus en utilisant 3 moles de thiourée et 2 moles d'éthylate de sodium, dans l'éthanol à 20° pendant 48 h. Nous avons ainsi obtenu 40 % de dihydro-1.2 thioxo-2 (méthoxy-1 acétonyl)-6 pyrimidine **6** (F, avec déc., au-dessus de 230°) et 25 % de thiouracile **7** (F 340°), déjà connu ([13]). Ces deux pyrimidines **6** et **7** sont évidemment formées par condensation bifonctionnelle de la thiourée, respectivement avec le produit de simple ouverture alcaline de la pyrone **2** et avec le dérivé dicarbonylé que fournit ensuite le clivage alcalin de ce produit.

OCH_3 ; CH–C(=O)–CH_3 ; N ; N ; H ; S — O ; H ; N ; N ; H ; S

6 **7**

Avec la cyanoguanidine dans les mêmes conditions et avec les mêmes proportions de réactifs, l'éther **2** donne uniquement 50 % de cyanamino-2 dihydro-2.3 oxo-3 pyrimidine **8** (F 152-155°, avec déc.). Cela provient sans doute de ce que, contrairement à la thiourée, la cyanoguanidine ne réagit pas assez vite avec le produit d'ouverture de la pyrone **2**, avant qu'il soit totalement coupé par l'éthylate de sodium.

O
N N H
NH-CN

8

L'éther **2** ne résiste pas à plusieurs autres réactifs α-diaminés ou amidiniques comme l'urée, l'acétamidine, l'aminoguanidine, la nitroguanidine, la sulfaguanidine et la créatine, dans les diverses conditions où ils sont susceptibles de réagir avec bon nombre de composés β-dicarbonylés et d'hétérocycles oxygénés correspondants. D'autres dérivés O-substitués du maltol, tels que ses esters tosylique (F 175-176°) ou triméthylsilylique (liquide incolore, $É_{11}$ 107-110°) et son éther benzylique (liquide ambré, $É_4$ 166-168°) sont encore moins stables dans ces conditions.

Bien que les γ-pyrones soient ainsi d'une manipulation difficile et aléatoire, certaines d'entre elles comme l'éther méthylique du maltol **2**, au même titre que la diméthyl-2.6 pyrone-4 [(7) à (10)], restent utiles à l'occasion pour former quelques pyrimidines d'intérêt biologique qu'il serait difficile, sinon impossible, d'obtenir autrement.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) Article XV de notre série *Recherche d'agents antitumoraux*, XIV, P. Lemaitre, G. Bastian, M. Hubert-Habart et R. Royer, *Eur. J. Med. Chem.*, 11, 1976, p. 381.

(2) M. Hubert-Habart, K. Takagi et R. Royer, *Bull. Chim. Thér.*, 1967, p. 197.

(3) M. Hubert-Habart, G. Menichi, K. Takagi, A. Cheutin, M.-L. Desvoye et R. Royer, *Bull. Chim. Thér.*, 1968, p. 280.

(4) G. Menichi, M. Hubert-Habart et R. Royer, *Eur. J. Med. Chem.*, 9, 1974, p. 11.

(5) K. Takagi et M. Hubert-Habart, *Eur. J. Med. Chem.*, 9, 1974, p. 14.

(6) C. Pene, M. Hubert-Habart et R. Royer, *Eur. J. Med. Chem.*, 10, 1975, p. 340.

(7) N. Kizhner, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 55, 1924, p. 532.

(8) C. Ainsworth et R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3172.

(9) M. Hubert-Habart, C. Pene et R. Royer, *Chim. Thér.*, 8, 1973, p. 194.

(10) K. Takagi, G. Bastian, M. Hubert-Habart et R. Royer, *Eur. J. Med. Chem.*, 9, 1974, p. 255.

(11) K. Takagi et M. Hubert-Habart, *Eur. J. Med. Chem.*, 9, 1974, p. 681.

(12) P. Lemaitre, G. Bastian, M. Hubert-Habart et R. Royer, *Eur. J. Med. Chem.*, 1976, p. 381.

(13) J. W. Wheller et J. A. Bristol, *J. Amer. Chem. Soc.*, 33, 1911, p. 458.

Service de Chimie de la Fondation Curie,
Institut du Radium, 26, *rue d'Ulm*, 75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés du tétrahydro*-4.5.6.10 *cycloocta* [2.1-*b*; 6.7-*b'*] *dithiophène.* Note (*) de **Jean-Marie Magar, Jean-François Muller** et **Denise Cagniant,** présentée par M. Henri Normant.

La chloroformylation de la cyclooctanedione-1.5 suivie d'une condensation base catalysée avec le thioglycolate de méthyle conduit au diméthoxycarbonyl-2.8 tétrahydro-4.5.6.10 cycloocta [2.1-*b*; 6.7-*b'*] dithiophène dont les propriétés chimiques ont été étudiées.

The chloroformylation of 1,5-*cyclooctadione followed by basic condensation with methylthioglycolate leads to the* 2,8-*dimethoxycarbonyl*-4,5,6,10-*tetrahydrocycloocta* [2,1-*b*, 6,7-*b'*] *dithiophen, the chemical properties of which are described.*

La chloroformylation de la cyclooctanedione-1.5 [préparée selon [1]] effectuée selon les conditions de Ziegenbein [2] conduit presque exclusivement au dialdéhyde vinylique dichloré **2**. Si l'on diminue considérablement le temps réactionnel, on recueille uniquement le composé **5** correspondant à une chloroformylation partielle de la dicétone **1**. En aucun cas, malgré de grandes variations du mode opératoire nous n'avons observé la formation du dialdéhyde chloré **3**.

6 R=CO_2CH_3
7 R=CO_2H
8 R=H

	R	R'
11	CO_2CH_3	H
12	CO_2H	H
13	H	H
14	CO_2CH_3	Br
15	CO_2CH_3	OH
16	CO_2CH_3	$CH(CO_2CH_3)_2$
17	H	CH_2-CO_2H

18 R=CO_2CH_3
19 R=CO_2H
20 R=H

Cette sélectivité inattendue est à mettre en relation avec la réactivité particulière de la cyclooctanedione-1.5. Ainsi, par exemple, contrairement à toutes les dicétones cycliques symétriques, elle est la seule à ne pas donner de diacétal stable (seul le monoacétal a pu être isolé) ([3]). De fait, la réaction de chloroformylation de **1** se fait toujours en deux étapes avec obtention dans un premier temps de **5**. La conformation particulière de l'intermédiaire de **5** dans le milieu réactionnel (**5** *a*) (vraisemblablement similaire à celle de **5** et de **6**) orienterait le sens de l'énolisation de la deuxième fonction cétone ([4]) pour conduire sélectivement au précurseur de **2**.

CH_3 CH_3 $+N$ Cl^- H O Cl

5 a

La condensation base catalysée des composés **2**, **5** et **10** avec le thioglycolate de méthyle ([5]) conduit respectivement à deux séries d'hétérocycles thiophéniques nouveaux :

— à partir du composé **5**, la série des dérivés de l'hexahydro-4.5.6.7.8.9 oxo-6 cycloocta [1.2-*b*] thiophène **8** ([11]). Notons que la condensation de **5** avec Na_2S suivie de l'addition de bromacétate d'éthyle ([7]) n'a pas donné le dérivé carbéthoxy de **8** attendu, mais le dialdéhyde **9** ($M^+ = 334$);

— à partir des composés **2** et **10**, la série du tétrahydro-4.5.6.10 cycloocta [2.1-*b*; 6.7-*b'*] dithiophène **13** diversement substitué. **13** est un isologue sulfuré du dibenzo [*a*, *d*] cyclo-octadiène-1.4 dont certains dérivés présentent une activité psychotropique ([8]). Notons que sa structure est voisine du dihydro-8.9, 4 H cyclohepta [1.2-*b*; 5.4-*b'*] dithiophène synthétisé par Gronowitz ([9]).

Les hétérocycles **8** et **13** ont été obtenus respectivement après hydrolyse basique des esters **6** et **11** suivie de décarboxylation (dans la quinoléine en présence de cuivre) des acides **7** et **12** correspondants.

Le traitement du diester **11** par le brome (solvant CCl_4) conduit presque quantitativement au monobromure **14** ce qui indique le caractère acide du méthylène en -10. Cependant ce caractère est relativement faible puisque l'action du diacétal éthylique du diméthyl-formamide ([10]) n'a pas donné le produit de condensation escompté. De même la bromuration de **13** conduit à un mélange (bromuration compétitive avec celle des cycles thiophéniques en -2).

Le bromure **14** se solvolyse aisément (reflux dans un mélange acétone-eau) pour donner l'alcool correspondant **15**, lequel s'oxyde avec un rendement de 60 % en cétone **18** (réactif de Jones). Après hydrolyse des groupements carbométhoxy et décarboxylation, on obtient la cétone **20**.

Par contre ce même bromure **14** ne réagit pas avec le magnésium dans l'éther, tandis que l'action du butyl lithium à — 70° suivie de l'addition de carboglace conduit à un mélange complexe.

De même, tous les essais de condensation de **14** avec KCN (ou NaCN) dans le diméthyl-sulfoxyde en présence (ou non) de « crown » se sont soldés par des échecs, alors que la condensation avec le malonate de méthyle, sodé dans le benzène, s'effectue sans difficultés. Le tétraester **16** ainsi obtenu est hydrolysé dans un premier temps thermiquement puis dans la quinoléine en présence de cuivre. On obtient ainsi l'acide **17**.

Les composés **17**, **18** et **20** sont les précurseurs de dérivés aminés actuellement en cours d'étude.

DESCRIPTION DES PRODUITS OBTENUS :

(**1**) $C_8H_{12}O_2$ cristaux incolores (b-ep); F 66.
(**2**) $C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ cristaux incolores (b-ep); F 86; M^+ 233.
(**5**) $C_9H_{11}O_2Cl$ liquide jaunâtre clair; É 130 (0,5); ν(C=O) : 1 710 et 1 685 cm^{-1}.
(**6**) $C_{12}H_{14}O_3S$ cristaux incolores (a); F 97; M^+ 238.
(**7**) $C_{11}H_{12}O_3S$ poudre incolore (acét. éth.); F 212; M^+ 224.
(**8**) $C_{10}H_{12}OS$ cristaux beiges (a aq); F 43; M^+ 180.
(**9**) $C_{18}H_{22}O_4S$ cristaux jaunes clairs (a); F 215; M^+ 334.
(**10**) $C_{13}H_{13}O_3ClS$ poudre beige (a); F 123; M^+ 284.
(**11**) $C_{16}H_{16}O_4S_2$ aiguilles incolores (a); F 151; M^+ 336.
(**12**) $C_{14}H_{12}O_4S_2$ poudre incolore (ac aq); F 128; M^+ 308.
(**13**) $C_{12}H_{12}S_2$ poudre beige clair (a aq); F 40; M^+ 220.
(**14**) $C_{16}H_{15}O_4S_2Br$ poudre incolore (b-ep); F 184; M^+ 415.
(**15**) $C_{16}H_{16}O_5S_2$ poudre incolore (b-ep); F 188; M^+ 352.
(**16**) $C_{21}H_{22}O_8S_2$ cristaux incolores (MeOH); F 205; M^+ 410.
(**17**) $C_{14}H_{14}O_2S_2$ cristaux ivoires (b-ep); F 175; M^+ 278.
(**18**) $C_{16}H_{14}O_5S_2$ plaquettes incolores (a); F 155; M^+ 350.
(**19**) $C_{14}H_{10}O_5S_2$ poudre incolore (ac aq); M^+ 322. Décomposition pour $\theta° > 320°$.
(**20**) $C_{12}H_{10}OS_2$ prismes incolores (a); F 106; M^+ 234.
a, alcool; ac, acétone; aq, aqueux; b, benzène; ep, éther de pétrole.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) C. B. QUINN et J. R. WISEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 1342-1343.
(2) W. ZIEGENBEIN et W. LANG, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 2743.
(3) T. ALVIK, G. BORGEN et J. DALE, *Acta Chem. Scan.*, 26, 1972, p. 1805.
(4) R. CLOSE, *Thèse de 3e cycle*, Metz, 1976.
(5) S. HAUPTMANN, M. WEISSENFELS, M. SCHOLZ, E. M. WERNER, H. J. KOHLER et J. WEISFLOG, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1317.
(6) P. CAGNIANT et G. KIRSH, résultats non publiés.
(7) P. CAGNIANT et G. KIRSCH, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 35.
(8) S. O. WINTHROP, M. A. DAVIS, F. HERR, J. STEWART et R. GAUDRY, *J. Med. Chem.*, 6, 1963, p. 130.
(9) YOM-TOV et S. GRONOWITZ, *Chemica Scripta*, 3, 1973, p. 37.
(10) L. F. FIESER et M. FIESER, *Reagents for Organic Synthesis*, 1, 1967, p. 282.
(11) L'hexahydro-4.5.6.7.8.9 cycloocta [1.2-*b*] thiophène a été obtenu par chloroformylation de la cyclooctanone (6).

Université de Metz, U.E.R. des Sciences exactes et naturelles, Chimie organique, Ile du Saulcy, 57000 Metz.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique d'amino-3 propène nitriles substitués.* Note (*) de **Gilles Mabon** et **Georges Le Guillanton,** présentée par M. Henri Normant.

L'étude polarographique de divers amino-3 propène nitriles a été réalisée en milieu anhydre ou en milieu aqueux. Les électrolyses préparatives, en milieu anhydre provoquent la coupure de la liaison C — N. En milieu aqueux, selon la nature des substituants, et selon les conditions expérimentales, il y a compétition entre la réduction de la double liaison C = C et coupure de la liaison C — N.

Some 3-aminopropenonitriles have been examined by polarography in aqueous and nonaqueous media. Macroscale electrolysis in non-aqueous medium have given only the cleavage of the C — N bond. In aqueous medium, according to experimental conditions and structure of compounds, we have observed a competition between reduction of the double bond C = C and cleavage of the C — N bond.

Mis à part quelques publications d'auteurs russes [1], les énamines n'ont pas été étudiées par voie électrochimique. Cela peut tenir au fait que les potentiels de réduction sont très négatifs et qu'il est difficile de trouver des énamines activées, suffisamment stables dans les conditions basiques d'une électrolyse à potentiel contrôlé. Une publication récente de Grigor'ev et Coll. [2] montre que les énamines du type $\overline{N-C}=C(R_1)(R_2)$ subissent une réduction duplicative sur cathode de mercure, dans le DMF anhydre, à des potentiels de l'ordre de $-2{,}5$ V.

Dans cette Note, nous indiquons les premiers résultats que nous avons obtenus lors de la réduction électrochimique d'amino-3 propène nitriles (ou énamino nitriles) de formule générale $(R_1)(NC)C=C(R_2)(NH-R_3)$ **1** où R_3 est un groupement alkyle ou aryle. Ces produits ont longtemps été considérés comme les imines des β-céto-nitriles correspondants, mais les études spectroscopiques [[3], [4]] ont établi de façon définitive leur structure « énamine ». Nous présentons également le cas de quelques composés où R_3 comporte une double liaison fixée près de l'azote (divinylamines), dont le comportement électrochimique est voisin.

Étude en milieu anhydre. — Les polarogrammes enregistrés dans l'acétonitrile en présence de perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP), montrent une vague mono-électronique, à des potentiels plus ou moins négatifs selon la nature des substituants (tableau I), que l'on retrouve dans des composés éthyléniques conjugués avec une fonction nitrile [[5], [6]].

La RMN indique que les amino-3 propène nitriles **1** existent sous forme des deux isomères *Z* et *E*. Ayant montré que dans les éthers énoliques correspondants [[7], [8]] l'isomère *Z* était plus facilement réductible que l'isomère *E*, nous avons tenté de séparer les deux isomères par chromatographie sur colonne afin de voir s'il était possible de faire la même constatation. L'isomérisation plus ou moins rapide en solution, déjà signalée antérieurement [9], fait que la séparation n'a été possible que dans le cas du composé **1** *e*; c'est l'isomère *E* qui est le plus facilement réductible.

TABLEAU I

Polarographie des énaminonitriles $(R_1)(NC)C=C(R_2)(NH-R_3)$

Composé	R_1	R_2	R_3	E 1/2$_V$ et ($Id_{\mu A}$), C = 10^{-3} M CH_3-CN/TEAP 0,1 M ([a])	DMF-eau (50/50) ([b]) Li^+	 Et_4N^+	 Bu_4N^+
1 *a*	C_6H_5	H	H	−2,69 (3,3)			
1 *b*	H	C_6H_5	H	−2,54 (2,8)			
1 *c*	C_6H_5	H	CH_3	−2,76 (2,6)			
1 *d*	H	C_6H_5	C_6H_5	−2,27 (2,3)	−1,975 (3,6)	([c]) { −1,91 (3,8)	−1,94 (3,9)
1 *e*	C_6H_5	H	C_6H_5	Z −2,46 (2,4) E −2,425 (2,4)		−2,16 (4,3) −2,13 (3,9)	−2,10 (4,2) −2,09 (4,1)
1 *f*	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	−2,55 (2,5)		−2,5 ([d])	−2,42 ([d])
1 *g*	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	−2,085 (1,9)	−1,81 (3,6)	−1,79 (3,8)	−1,81 (3,6)
1 *h*	CN	H	C_6H_5	−2,125 (2,3)	−1,89 ([d])	−1,87 ([d])	−1,87 ([d])
1 *i*	$COOC_2H_5$	H	C_6H_5	−2,235 (2,8)	−2,06 ([d])	−1,90 ([d])	−1,91 ([d])
1 *j*	C_6H_5	H	$-CH=C(C_6H_5)(CN)$	−2,04 (2,0) −2,63 (2,5)	−1,82 (2,8)	−1,76 (3,4)	−1,78 (3,4)
1 *k*	C_6H_5	H	$-CH=C(C_6H_5)(C_6H_5)$	−2,43 (2,4) −2,99 (2,5)			
2 *j* ([e])	C_6H_5	H	$-CH_2-CH(C_6H_5)(CN)$	−2,63 (2,9)			
1 *l* ([f])	C_6H_5	H	$-CH=C(C_6H_5)(CN)$	−2,01 (3,6) −2,21 (1,6)	−1,71 (4,3)	−1,69 (4,3)	−1,64 (4,4)

([a]) polarographe à trois électrodes « Solea-Tacussel PRG », électrode de référence : Ag/Ag^+ 0,01 M dans CH_3CN ; ([b]) polarographe à deux électrodes « Radiometer PO_4 » équipé du dispositif de polarographie « Tast DLT-1 », électrode de référence au calomel saturé ; ([c]) valeurs obtenues dans le mélange éthanol-eau 60/40 ; ([d]) vagues mal définies qui ne permettent pas de déterminer Id avec précision ; ([e]) produit obtenu par réduction de **1** *g* ; ([f]) l'hydrogène de la fonction amine est remplacé par un groupement CH_3.

La voltammétrie cyclique effectuée dans le milieu $CH_3CN-TEAP$ montre que le radical anion formé évolue rapidement dans le milieu puisque l'on n'observe jamais de pic de réoxydation jusqu'à des vitesses de balayage de 0,33 V/s.

Les électrolyses préparatives effectuées sur quelques composés, dans les milieux $CH_3CN-TEAP$ ou DMF-perchlorate de tétrabutyl ammonium, n'ont pas conduit aux composés de duplication attendus. Les seuls produits que nous ayons pu caractériser sont ceux qui proviennent d'une coupure du produit de départ, soit au niveau de la liaison C–N (amine), soit au niveau de la double liaison; dans ce cas, l'électrolyse de **1** *g* conduit essentiellement à un mélange de cyanure de benzyle et de benzylaniline.

ÉTUDE EN MILIEU AQUEUX. – Elle n'est possible que lorsque le groupement R_3 est insaturé. La vague observée est biélectronique (tableau I). Les électrolyses préparatives (milieu eau-DMF, R_4N^+) montrent qu'il s'agit de la saturation de la double liaison C=C. On a ainsi pu obtenir avec d'excellents rendements, des amino-nitriles **2** d'accès difficile (tableau II).

$$\begin{matrix} R_1 & & R_2 \\ & C=C & \\ NC & & NH-R_3 \end{matrix} \xrightarrow{2e,\ 2H^+} \begin{matrix} R_1 & & R_2 \\ & CH_A-CH_B & \\ NC & & NH-R_3 \end{matrix}$$

TABLEAU II

Préparation et constantes des amino-3 propane nitriles **2**

Composé réduit	Potentiel de travail (v)	Rdt (%)	Faraday par Mole	Constantes	Infrarouge (ν_{CN}) cm^{-1}	RMN ($CDCl_3$) δ_{H_A}	RMN ($CDCl_3$) δ_{H_B}
1 *d*	−2,0	75	1,55	F = 84°	2 250	2,75	4,7
1 *e*	−2,20	80	2,00	E_3 = 192°; n_D = 1,601	2 240	4,1	3,55
1 *g*	−1,75	80	1,9	F = 104-105° (a)	2 240	4,3	4,75
1 *j*	−1,90	80	1,85	F = 144°	2 200; 2 245	4,5	3,95

(a) Produit déjà décrit dans la littérature; F = 141° C[10]. Il s'agit sans doute d'un isomère différent.

Le composé divinylique **1** *j* présente un comportement différent selon les conditions opératoires. Si la concentration est faible, on observe seulement l'hydrogénation de la double liaison indiquée ci-dessus. Si la concentration est forte et si on opère en présence de p-toluène-sulfonate de tétraéthylammonium [conditions décrites par Baizer ([11]) comme favorables à une hydrodimérisation], il y a concurrence entre l'hydrogénation de la double liaison et une réaction de coupure de la liaison C–N (amine), comparable à celle observée précédemment pour des divinyléthers de même structure ([12]), suivie d'une réaction d'addition de l'α-cyanostyrène formé sur le composé de départ, conduisant à une amine tertiaire **3** *j*, insoluble dans le milieu réactionnel, identifiée par spectroscopie de masse. Cette possibilité d'addition de l'α-cyanostyrène sur les amines a déjà été signalée ([13]). Cette réaction n'est plus possible si l'électrolyse est effectuée sur la divinylamine **1** *l* totalement substituée sur l'azote; on isole seulement les produits d'hydrogénation et de coupure. Le composé **2** *j* pourrait aussi résulter d'une réduction avec coupure du composé **3** *j*, toutefois la très faible

solubilité de celui-ci dans le milieu rend cette possibilité peu probable. Pour le composé **1** *j* on peut proposer le mécanisme de réduction suivant :

$(\Phi)(NC)C{=}CH{-}N(H){-}CH{=}C(\Phi)(CN)$ **1** *j*

↓ *e*

$[(\Phi)(NC)\dot{C}{-}CH{-}N(H){-}CH{=}C(\Phi)(CN)]^{\div}$

↓ *e*, $2H^+$

$(\Phi)(NC)CH{-}CH_2{-}N(H){-}CH{=}C(\Phi)(CN)$ **2** *j*

coupure ↗

$(\Phi)(NC)C{=}\dot{C}H + {}^{-}N(H){-}CH{=}C(\Phi)(CN)$

↓ *e*, H ↓ H·

$(\Phi)(NC)C{=}CH_2$ $H_2N{-}CH{=}C(\Phi)(CN)$

↓ +**1** *j*

$(\Phi)(NC)C{=}CH{-}N(CH_2{-}CH(\Phi)(CN)){-}CH{=}C(\Phi)(CN)$ **3** *j*

Cette réaction de coupure qui semble assez générale avec les composés divinyliques ([12]), n'est pas observée avec les composés **1** *d*, **1** *e*, **1** *g* où $R_3{=}C_6H_5$; les électrolyses avec une forte concentration conduisent aux seuls produits d'hydrogénation déjà signalés et en aucun cas aux hydrodimères.

Nous n'avons pas non plus rencontré de coupure de la liaison C—CN ou de réduction du groupement nitrile signalées dans la littérature ([6]).

Les résultats complets de ces réactions seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 16 janvier 1978.

(1) M. K. Polievktov, A. B. Grigor'ev, V. G. Smirnova, V. G. Granik et R. G. Glushkov, *Khim. geterotsikl. Soedinenii*, 1973, p. 569; M. K. Polievktov, A. B. Grigor'ev, V. G. Granik et R. G. Glushkov, *Zhur. obshchei Khim.*, 43, 1973, p. 1162; A. B. Grigor'ev, M. K. Polievktov, V. G. Smirnova, V. G. Granik et R. G. Glushkov, *Zhur. org. Khim.*, 9, 1973, p. 2332; A. B. Grigor'ev, M. K. Polievktov, Yu V. Tsukanov, V. G. Smirnova, V. G. Granik et R. G. Glushkov, *Zhur. org. Khim.*, 10, 1974, p. 855.
(2) A. B. Grigor'ev, V. G. Granik et M. K. Polievktov, *Zhur. obshchei Khim.*, 46, 1976, p. 404.
(3) S. Deswarte, C. Bellec et P. Souchay, *Bull. Soc. chim. belges*, 84, 1975, p. 321.
(4) J. Dedina, T. Kuthan, J. Palecek et J. Shralm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 44, 1975, p. 3476.
(5) J. P. Petrovich, M. M. Baizer et M. R. Ort, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 743.
(6) J. E. Kuder, D. Wychich et P. Zuman, *J. Electroanalyt. Chem. Interfacial Electrochem.*, 71, 1976, p. 297.
(7) Le Guillanton, M. Cariou et A. Lebouc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2980.
(8) G. Le Guillanton et M. Cariou, *Electrochim. Acta*, 22, 1977, p. 619.
(9) G. Le Guillanton et M. Cariou, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans II*, 1977, p. 997.
(10) N. M. Mollov et P. Ch. Petrova, *Izvest. Inst. Org. Khim. bulgar. Akad Nauk*, 1, 1964, p. 128.
(11) M. M. Baizer, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 223.
(12) G. Mabon et G. Le Guillanton, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 319.
(13) J. M. Stewart et C. H. Chang, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 635.

Laboratoire de Synthèse et Électrochimie organiques, Équipe de Recherche C.N.R.S. n° 14, Université catholique de l'Ouest, B.P. n° 808, 49005 *Angers Cedex.*

CHIMIE DES SOLIDES. — *Système* Na_3PO_4-$Co_3(PO_4)_2$ *: diagramme de phase et étude cristallochimique des orthophosphates doubles.* Note (*) de **Abdel-Waheb Kolsi,** présentée par M. Jean Wyart.

L'étude du système Na_3PO_4-$Co_3(PO_4)_2$ par analyse thermique différentielle et par diffraction X à haute température a permis d'établir le diagramme de phase et d'identifier trois orthophosphates doubles : $Na_9Co_3(PO_4)_5$, $NaCoPO_4$ (dimorphe) et $Na_3Co_9(PO_4)_7$.

The Na_3PO_4-$Co_3(PO_4)_2$ *system was studied by* DTA *and high-temperature* X-*ray diffraction methods. The phase equilibrium diagram was established. Three compounds were identified* $Na_9Co_3(PO_4)_5$, *the dimorph* $NaCoPO_4$ *and* $Na_3Co_9(PO_4)_7$.

L'étude des systèmes Na_3PO_4-$M_3(PO_4)_2$, pour les éléments bivalents M : Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, a mis en évidence plusieurs orthophosphates doubles et un domaine de Na_3PO_4-β très étendu à température élevée [(1) à (4)]. La solution solide cubique de Na_3PO_4-β fait apparaître, à des températures relativement basses, des composés ordonnés [(1), (4)]. Ce travail concerne le système Na_3PO_4-$Co_3(PO_4)_2$.

L'orthophosphate de cobalt est préparé par réaction entre $(NH_4)_2HPO_4$ et $CoCO_3$ en opérant par des recuits et des broyages alternés à 600 et 900°C.

L'étude du système Na_3PO_4-$Co_3(PO_4)_2$ dans l'état solide, par recuit des mélanges stœchiométriques à 800 ou 850°C pendant 12 à 24 h, met en évidence trois orthophosphates doubles à 25, 50 et 75 moles % de $Co_3(PO_4)_2$ (tableaux I et II).

TABLEAU I

$Na_9Co_3(PO_4)_5$ (I)				$NaCoPO_4$ (II) α		$NaCoPO_4$ (II) β		$NaCoPO_4$ (II) α		$NaCoPO_4$ (II) β	
d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
7,46	5	3,387	2	4,429	14	5,291	53	2,217	3	2,252	82
7,03	2	2,958	2	4,370	31	3,993	35	2,188	3	2,149	50
6,59	5	2,833	5	3,707	10	3,741	60	2,130	3	2,121	35
5,39	5	2,789	5	3,676	33	3,544	36	2,079	10	2,078	10
4,91	3	2,629	89	3,394	2	3,490	21	2,064	5	2,034	10
4,482	36	2,600	77	3,326	7	3,306	10	2,036	3	2,004	7
4,295	100	2,507	9	3,042	3	2,715	46	2,018	3	1,995	7
4,215	55	2,479	7	2,958	3	2,688	100	1,970	3	1,747	7
4,132	5	2,138	7	2,695	100	2,571	68	1,858	30	1,614	10
3,763	5	1,917	3	2,684	95	2,492	18	1,838	35	1,949	21
3,693	7	1,847	20	2,550	76			1,697	20		
				2,513	24			1,672	3		
				2,419	14			1,663	5		
				2,376	12						

Le diagramme de phase établi par analyse thermique (*fig.*) confirme leur existence. Le phosphate double $Na_9Co_3(PO_4)_5$ se décompose à l'état solide à la température de 338°C :

$$Na_9Co_3(PO_4)_5 \rightleftarrows 2\,Na_3PO_4\text{-}\beta + 3\,NaCoPO_4\text{-}\alpha.$$

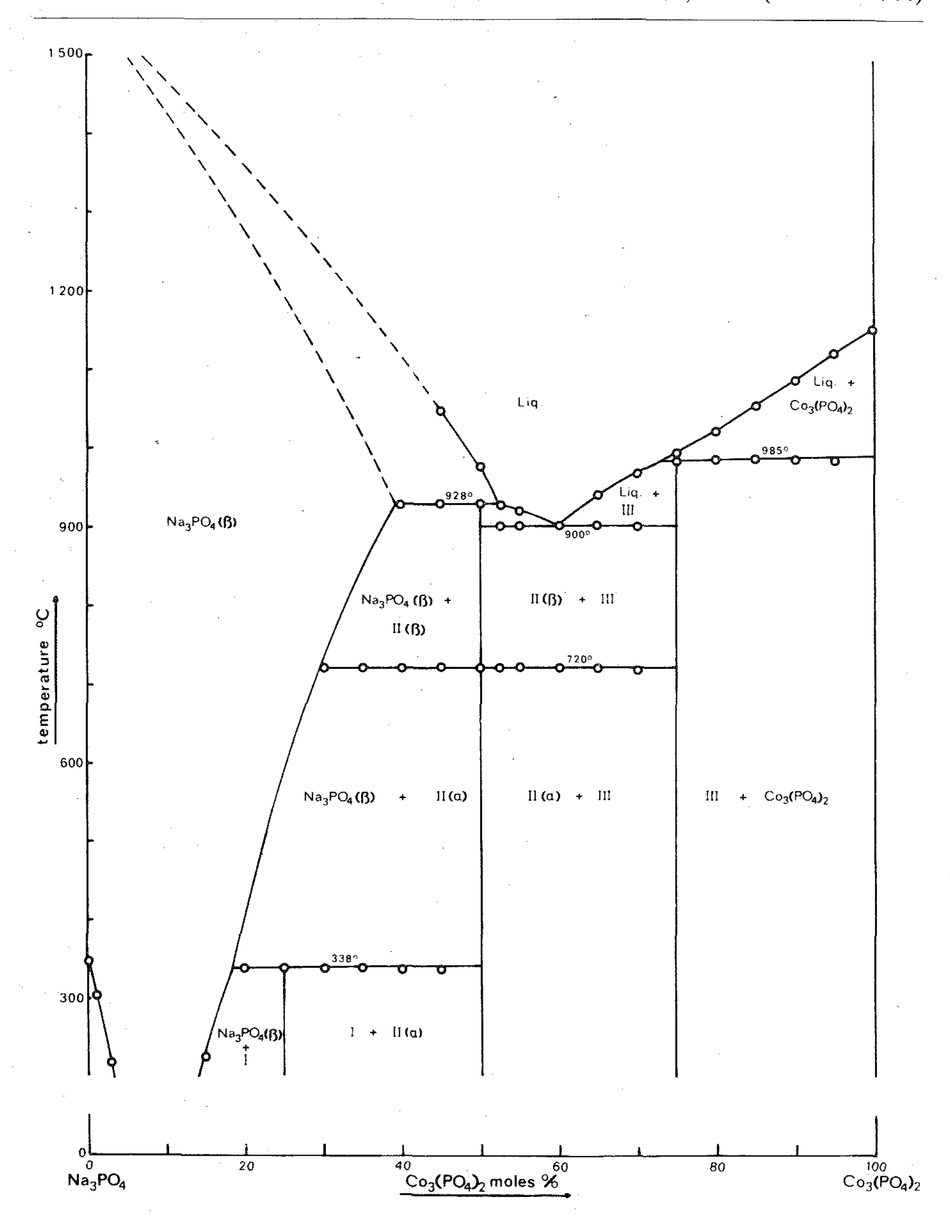


Diagramme de phase du système Na_3 PO_4-Co_3 $(PO_4)_2$:
(I), Na_9 Co_3 $(PO_4)_5$; (II), $NaCoPO_4$; (III), Na_3 Co_9 $(PO_4)_7$.

Les composés $NaCoPO_4$ et Na_3 Co_9 $(PO_4)_7$ présentent une fusion non congruente à 928 et 985°C respectivement. La phase $NaCoPO_4$ se présente sous deux formes allotropiques $\alpha \rightleftarrows \beta$ (720°C).

TABLEAU II

$Na_3Co_9(PO_4)_7$ (III)

d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
7,655	61	3,823	3	2,755	10	2,468	36	1,953	6	1,698	8
6,044	3	3,567	19	2,746	11	2,436	5	1,908	4	1,651	8
5,860	47	3,474	3	2,670	40	2,408	6	1,890	7	1,642	14
4,696	3	3,173	23	2,600	2	2,187	3	1,838	2		
4,152	5	3,028	100	2,542	10	2,131	4	1,783	6		
3,958	4	2,934	3	2,523	23	2,093	5	1,769	3		
3,902	2	2,808	15	2,498	13	2,019	5	1,707	7		

L'étude des spectres de diffraction X, des échantillons entre 0 et 60 moles % de $Co_3(PO_4)_2$ en fonction de la température, a permis de délimiter le domaine de Na_3PO_4-β et de confirmer la réaction de décomposition à l'état solide du composé $Na_9Co_3(PO_4)_5$.

Le système Na_3PO_4-$Co_3(PO_4)_2$ présente des analogies avec les autres systèmes étudiés :

– le domaine de la forme cubique haute température de Na_3PO_4 reste très étendu à des températures élevées (925°C);

– la solution solide désordonnée de Na_3PO_4-β donne un composé ordonné au-dessous de 338°C pour 25 moles % de $Co_3(PO_4)_2$.

(*) Séance du 23 janvier 1978.

(1) A. W. Kolsi, A. Erb et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 575.
(2) A. W. Kolsi, A. Erb et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 119.
(3) A. W. Kolsi, *Revue de Chimie minérale*, 13, 1976, p. 416-421.
(4) A. W. Kolsi, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 483.

Laboratoire de Chimie minérale, E.R. 9, C.N.R.S.
Université Pierre-et-Marie-Curie, Tour 54, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale du formiate d'uranyle et d'ammonium.* Note (*) de **Bernard Claudel, Bernard Mentzen, Jean-Pierre Puaux** et **Henry Sautereau,** présentée par M. Paul Laffitte.

Le formiate d'uranyle et d'ammonium $(NH_4)_2 UO_2 (HCOO)_4$ a été préparé et caractérisé par son diagramme de diffraction de rayons X et son spectre d'absorption infrarouge. Il cristallise dans le système monoclinique (P_{2_1}/c) : $a=9{,}09$ Å; $b=17{,}25$ Å; $c=7{,}71$ Å; $\beta=93{,}2$.

Ammonium uranyl formate $(NH_4)_2 UO_2 (HCOO)_4$ *has been prepared and characterized by its X-ray powder diffraction diagram and its infrared absorption spectrum. It crystallizes in the monoclinic system* (P_{2_1}/c *with* $a=9.09$ Å; $b=17.25$ Å; $c=7.71$ Å; $\beta=93.2$).

Préparation. — A la suite des recherches effectuées au laboratoire sur le formiate d'uranyle monohydraté, dont nous avons établi la structure cristallographique ([1]), et étudié la photolyse [([2]), ([3])] et la décomposition thermique ([4]), nous avons utilisé ce sel comme point de départ de la préparation du sel double d'uranyle et d'ammonium.

Dans un volume de 200 cm^3 d'acide formique additionné de 20 p. cent d'eau, nous avons ajouté 0,5 g de formiate d'uranyle monohydraté. La solubilité de ce sel est faible. Lorsque l'on ajoute une quantité égale de formiate d'ammonium, on observe la dissolution des deux sels, comme cela a lieu pour le formiate double de sodium et d'uranyle ([5]). Après évaporation, des cristaux jaunes de formiate double d'uranyle et d'ammonium apparaissent dont l'analyse élémentaire donne en pourcentages pondéraux les résultats suivants :

	U	N	C	H
Calculé	49,0	5,8	9,9	2,5
Expérimenté	–	5,68	9,86	2,49

Ces résultats correspondent à la formule $(NH_4)_2 UO_2 (HCOO)_4$.

Ce sel a déjà été péparé par Russell et Hyder ([6]) par un procédé d'échange d'ions différent du nôtre.

Analyse radiocristallographique. — Le diagramme de diffraction de rayons X selon la méthode Debye-Scherer a été obtenu avec des cristaux broyés. L'attribution des indices de Miller aux raies observées bien qu'assez larges a été possible, le système correspondant étant monoclinique.

Les paramètres de la maille sont : $a=9{,}09$ ($\pm 0{,}01$) Å; $b=17{,}25$ ($\pm 0{,}02$) Å; $c=7{,}71$ ($\pm 0{,}01$) Å; $\beta = 93{,}2°$; $V = 1\,207$ Å^3; $Z = 4$ unités formulaires par maille; densité observée, 2,673; densité calculée, 2,675.

La liste des raies est donnée avec les indices correspondants dans le tableau I. La forme quadratique correspondante est

$$10^5 \sin^2 \theta = 721{,}86\ h^2 + 199{,}71\ k^2 + 1\,001{,}97\ l^2 + 94{,}39\ h\ l.$$

Diffractométrie automatique. — Nous avons monté un monocristal sur le diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD-4 » du centre de Diffractométrie automatique de Lyon. En raison de la sensibilité du cristal aux rayons X, nous avons dû limiter la durée de la collecte de données. Nous avons pu cependant recueillir 2 416 taches de réflexion dans un demi-espace ($h\ k\ l$, $h\ k\ \bar{l}$, $\bar{h}\ \bar{k}\ l$, $\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$).

TABLEAU I

Indexation du diagramme Debye-Scherer

I_{vis} (*)	$10^5 \sin^2 \theta_{obs}$	$10^5 \sin^2 \theta_{cal}$	d (Å)	$h\ k\ l$
ttf	713	721	9,13	1 0 0
f	912	921	8,07	1 1 0
TF	1 802	1 801 1 829	5,74	0 2 1 1 1 $\bar{1}$
m	2 005	2 017	5,45	1 1 1
m	2 515	2 519	4,86	1 3 0
tf$^+$	2 882	2 887	4,54	2 0 0
f$^+$	4 007	4 007	3,85	0 0 2
f	4 197	4 207 4 197	3,76	0 1 2 0 4 1
f$^+$	4 472	4 499	3,65	2 2 $\bar{1}$
f	4 682	4 684	3,56	2 3 0
f$^+$	4 896	4 877	3,48	2 2 1
tf	5 095	5 118	3,415	1 1 2
F	6 096	6 083	3,122	2 4 0
tf	6 285	6 338	3,075	1 3 $\bar{2}$
m_L	6 736	6 716 6 696	2,970	1 3 2 3 1 0 2 1 $\bar{2}$
f	7 270	7 272	2,859	2 0 2
f	7 928	7 912	2,738	1 6 0
m_L	8 273	8 191 8 194	2,680	0 6 1 3 3 0
f_L	9 692	9 713 9 656	2,476	2 4 $\bar{2}$ 1 1 $\bar{3}$
f	10 161	10 138	2,418	3 1 $\bar{2}$
f$^+$	10 479	10 468	2,381	2 4 2
tf	10 775	10 737 10 787	2,349	3 2 2 0 7 1
f	11 183	11 197	2,305	0 6 2
f$^+$	12 134	12 208 12 213	2,213	3 5 $\bar{1}$ 0 4 3
F	12 782	12 781 12 775	2,156	0 8 0 3 5 1
f	13 266	13 270 13 218	2,117	2 2 3 1 4 3
f$^+$	13 742	13 707	2,08	2 6 2

(*) T, t, très; f, faible; F, fort; L, large; m, moyen.

Les règles limitant les réflexions possibles sont : $0\ k\ 0$, $k=2n$; $h\ 0\ l$, $l=2n$. Le groupe d'espace est donc P_{2_1}/c (C_{2h}^5, n° 14).

SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE. — Les cristaux de formiate ont été broyés, mélangés à KBr, et comprimés en pastille. Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré au moyen d'un appareil « Perkin-Elmer 257 ». Les bandes observées sont données dans le tableau II.

On peut remarquer la présence de deux types de groupements ammonium, l'un des deux ($N_{II}H_4^+$) présentant des liaisons N–H plus courtes.

TABLEAU II

Spectre infrarouge

I (*)	cm^{-1}	Attribution
		Vibrations de NH_4^+
F	3 395	ν_{as} $(N_{II}-H)$
TF_{fn}	3 190	ν_{as} (N_I-H) ν_3 (NH_4)
TF	3 100	ν_s (N_I-H) ν_1 (NH_4)
F_{ep}	1 630	ν_2 (N_1H_4)
TF	1 434	δ (HNH) ν_4 (NH_4^+)
TF	1 401	
		Vibrations de $HCOO^-$
F_{fn}	2 875	ν (CH)
m_{ep}	1 744	ν_{as} (CO) de $HCOO^-$ très dissymétrique
TF	1 600	ν_{as} (CO)
TF_{ep}	1 560	
TF_{fn}	1 382	ρ_r (COO)
TF_{fn}	1 380	
TF_{fn}	1 338	ν_s (CO)
TF_{fn}	1 294	ν_s (CO) de $HCOO^-$ très dissymétrique
tF	1 090	π (CH)
F_{fn}	808	δ (OCO)
TF_{fn}	780	
m_{fn}	760	
m_{fn}	753	
		Vibrations de UO_2^{2+}
TF_{fn}	920	ν_{as} (UO_2^{2+})
m_{fn}	853	ν_s (UO_2^{2+})
$m_{fn\ ep}$	848	

(*) T, t, très; f, faible; F, fort; fn, fine; ép, en épaulement; L, large.

Il existe par ailleurs des groupements formiates dont une liaison C—O est plus courte et donc de type C=O. Ceci est attesté par les bandes ν_{as} (CO) (1 744 cm^{-1}) et ν_s (CO) (1 294 cm^{-1}). L'existence de deux types de groupements formiates est confirmée par la présence de deux groupes de bandes δ (OCO) [7]. Celles-ci se trouvent à 808-780 cm^{-1} d'une part et 760-753 cm^{-1} d'autre part.

Les fréquences de vibration du groupement uranyle (ν_{as} à 920 cm^{-1}, ν_s à 848 et 853 cm^{-1}) nous permettent de calculer grâce à la relation de Jones [8] la distance U—O de l'uranyle r (U=O) = 1,75 Å qui se compare à celle du formiate d'uranyle monohydraté [1] ainsi qu'à celle du formiate d'uranyle et de sodium [9].

CONCLUSION. — La caractérisation à l'état solide du formiate d'uranyle et d'ammonium a pu être faite. L'étude complète de sa structure, grâce aux données de la diffractométrie automatique, est en cours au laboratoire. Elle pourra peut-être permettre, par comparaison avec les résultats déjà obtenus sur d'autres sels de cette série, de trouver l'interprétation de leur caractère photosensible [10].

(*) Séance du 16 janvier 1978.

(1) B. F. MENTZEN, J. P. PUAUX et H. LOISELEUR, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 1848.
(2) H. SAUTEREAU, *Thèse*, Lyon, 1976.
(3) J. P. PUAUX, *Thèse*, Lyon, 1977.
(4) M. BIDEAU, *Thèse*, Lyon, 1976.
(5) B. CLAUDEL, B. MENTZEN, A. NAVARRO et H. SAUTEREAU, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1976, p. 759.
(6) E. R. RUSSELL et M. L. HYDER, *Inorg. Nucl. Chem. Letter*, 12, 1976, p. 247.
(7) B. F. MENTZEN, *J. Solid State Chem.*, 3, 1970, p. 20.
(8) L. M. JONES, *Spectrochim. Acta*, 15, 1959, p. 409.
(9) B. F. MENTZEN, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 2546.
(10) G. M. J. SCHMIDT, *Solid State Photochemistry*, Verlag Chemie, Weinhein, 1976, p. 61.

Laboratoire de Cinétique et Génie chimiques, 404 *I.N.S.A.*,
20, *avenue Albert-Einstein*, 69621 *Villeurbanne Cedex*.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Évolution de certains hydrocarbures polycycliques au cours de la dégradation thermique du polychlorure de vinyle.* Note (*) de **Marcel Chaigneau,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les hydrocarbures polycycliques de masses M^+ 128, M^+ 178, M^+ 228, M^+ 278 et M^+ 328 se forment en proportions variables selon la température de pyrolyse et de combustion du polychlorure de vinyle entre 300 et 1 000°C. Il en est de même des dérivés à chaînes latérales de M^+ 178 et M^+ 228. La présence éventuelle d'hydrocarbures cancérigènes est soulignée.

Polycyclic hydrocarbons of masses M^+ 128, M^+ 178, M^+ 228, M^+ 278 *and* M^+ 328 *are formed in variable proportions according to the temperature of pyrolysis and combustion of vinyl polychloride between* 300 *and* 1,000°C. *It is the same for the lateral chain derivatives of* M^+ 178 *and* M^+ 228. *The possible presence of carcinogenic hydrocarbons is underlined, especially of derivatives of benzanthracen and dibenzanthracen.*

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que la formation des condensats est constante au cours de la pyrolyse et de la combustion du polychlorure de vinyle, jusqu'à 1 000°C. De plus, la valeur de ces condensats est particulièrement élevée entre 500 et 700°C, même avec l'oxygène pur. Cela est dû à leur forte teneur en hydrocarbures polycycliques, difficilement combustibles. La toxicité de certains de ces hydrocarbures est déjà connue; il nous a semblé intéressant de connaître l'évolution de l'importance de certains d'entre eux en vue de contribuer à établir de nouvelles relations entre leur action physiologique et la température des foyers.

Chacun des hydrocarbures préalablement identifiés par spectrométrie de masse ne pouvait pas être pris en considération en raison de leur grand nombre ([2]). Nous avons donc choisi ceux qui donnent les pics de plus forte intensité dans les spectres de masse enregistrés. Parmi eux, il est apparu que l'on peut distinguer plusieurs groupes dont celui du naphtalène qui fait l'objet de cette communication.

Ce groupe comprend les hydrocarbures de masses suivantes : M^+ 128 (naphtalène), M^+ 178 (anthracène ou phénanthrène), M^+ 228 (benzanthracènes, benzophénanthrènes dont le chrysène, triphénylène), M^+ 278 (pentacène et isomères dont les dibenzanthracènes) et M^+ 328 (hexacène et isomères).

De plus, pour deux d'entre eux (M^+ 178 et M^+ 228), nous avons considéré des séries qui sont constituées de l'hydrocarbure et de ses dérivés : méthylé ($M + 14$), diméthylé ou éthylé ($M + 28$), etc.

L'importance relative de chacun de ces hydrocarbures dans le groupe ou dans une même série a été calculée en tenant compte de l'intensité du faisceau d'ions du pic moléculaire par rapport à la somme des intensités des ions moléculaires constituant le groupe ou la série. Il s'agit donc d'une valeur procentuelle ayant un caractère arbitraire puisque deux hydrocarbures ne donnent pas exactement une intensité de faisceau d'ions moléculaires identique à partir de masses moléculaires équivalentes. Mais cette variation demeure équivalente dans tous les cas et permet, de ce fait, une comparaison valable dans le sens de l'évolution selon des conditions définies.

Les résultats qui sont présentés dans les tableaux sont donc exprimés de façon telle que la somme des intensités de faisceaux d'ions moléculaires soit égale à 100 pour l'ensemble examiné à une température donnée.

L'examen du tableau I montre que :

— le naphtalène est en proportion croissante jusqu'à 600°C dans l'azote et l'air et jusqu'à 400°C dans l'oxygène, mais qu'il devient un composé mineur à 800 et à 1 000°C;

— les hydrocarbures de masse M^+ 178 sont les plus importants du groupe quelle que soit la température, dans l'air ou dans l'oxygène, particulièrement à 300 et à 1 000°C;

— les hydrocarbures de masse M^+ 228 présentent deux maximums à 400 ou 500°C selon l'absence ou la présence d'oxygène et principalement à 800°C sous toutes les conditions. Il en est sensiblement de même pour les hydrocarbures de masse M^+ 278 mais avec une teneur relativement élevée à 300°C;

— l'importance des hydrocarbures de masse M^+ 328 est décroissante avec l'élévation de la teneur en oxygène, à tel point qu'ils ne sont plus décelables qu'à 800°C dans l'oxygène pur.

TABLEAU I

Variation respective de M^+ 128, M^+ 178, M^+ 228, M^+ 278 *et* M^+ 328 *dans l'azote, l'air et l'oxygène de* 300 *à* 1 000°C

Dans un courant de	M^+	Température (°C) 300	400	500	600	800	1 000
N_2	128	18	23	47	59	2	2
	178	69	28	42	33	10	74
	228	6	23	7	6	23	21
	278	7	17	3	2	42	3
	328	Traces	9	1	—	23	Traces
		100	100	100	100	100	100
Air	128	12	12	33	40	4	6
	178	69	72	33	47	38	54
	228	11	11	20	11	39	39
	278	8	4	10	1	17	1
	328	Traces	1	4	1	2	Traces
		100	100	100	100	100	100
O_2	128	11	40	33	29	3	3
	178	43	49	44	60	9	81
	228	6	10	17	9	48	15
	278	40	1	6	2	34	1
	328	—	—	—	—	6	—
		100	100	100	100	100	100

Le tableau II fait apparaître l'importance croissante de l'anthracène ou du phénanthrène (M^+ 178) en fonction de l'élévation de la température. Cela par rapport à leurs dérivés : [M + 14], [M + 28] et [M + 42] qui tendent à disparaître à 1 000°C.

Le tableau III montre au contraire que les hydrocarbures de masse M^+ 228 évoluent entre deux maximums situés à 300 et à 1 000°C et un minimum à 500°C, quelles que soient les conditions.

D'après les tableaux II et III, l'importance prépondérante des hydrocarbures de masses M^+ 178 et M^+ 228 par pyrolyse à 1 000°C du polychlorure de vinyle dans l'air et l'oxygène serait en faveur d'une oxydation de leurs dérivés à chaîne latérale. Mais le même phénomène se produisant dans l'azote, donc en absence d'oxygène, fait supposer que la formation ou l'absence de certains de ces composés doit être expliquée selon d'autres mécanismes vraisemblablement plus complexes. Quoi qu'il en soit, il demeure que la toxicité de ces hydro-

TABLEAU II

Variation respective de M^+ 178, M^+ 192, M^+ 206 *et* M^+ 220 *dans l'azote, l'air et l'oxygène de* 300 *à* 1 000°C

Dans un courant de	M^+	300	400	500	600	800	1 000
		Température (°C)					
N_2	178	47	38	61	56	83	99
	192	18	28	16	24	12	1
	206	21	19	14	12	3	Traces
	220	14	15	9	8	2	–
		100	100	100	100	100	100
Air	178	74	56	39	59	82	97
	192	6	24	26	22	16	2
	206	14	12	19	8	2	1
	220	6	8	16	11	–	–
		100	100	100	100	100	100
O_2	178	30	51	51	51	94	99
	192	12	24	24	28	2	1
	206	22	15	16	15	3	Traces
	220	36	10	9	6	1	Traces
		100	100	100	100	100	100

TABLEAU III

Variation respective de M^+ 228, M^+ 242, M^+ 256 *et* M^+ 270 *dans l'azote, l'air et l'oxygène de* 300 *à* 1 000°C

Dans un courant de	M^+	300	400	500	600	800	1 000
		Température (°C)					
N_2	228	57	35	34	42	81	96
	242	13	25	23	23	14	3
	256	16	22	23	22	3	1
	270	14	18	20	13	2	Traces
		100	100	100	100	100	100
Air	228	69	46	30	48	84	99
	242	12	22	24	26	14	1
	256	13	18	28	15	1	–
	270	6	14	18	11	1	–
		100	100	100	100	100	100
O_2	228	65	42	15	45	84	95
	242	15	46	12	28	10	3
	256	13	2	7	17	5	1
	270	7	10	66	10	1	1
		100	100	100	100	100	100

carbures doit attirer l'attention puisque ces groupes sont susceptibles d'être représentés par le benzo-1.2 anthracène (M^+ 228), le diméthyl-5.10 benzanthracène (M^+ 256) et le dibenzanthracène (M^+ 278) dont le pouvoir cancérogène est particulièrement élevé [3].

(*) Séance du 16 janvier 1978.

[1] M. CHAIGNEAU, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 583.

[2] G. LE MOAN et M. CHAIGNEAU, *Ann. pharm. fr.*, 28, 1970, p. 39-40.

[3] *Evaluation of Carcinogenic Risk, Certain Polycyclic Hydrocarbons and Heterocyclic Compounds*, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1973.

Service d'Analyse des Gaz du C.N.R.S.,
4, *avenue de l'Observatoire,* 75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de quelques cétones β-halogénées par le zinc dans différentes conditions. Obtention du phényl-1-diméthyl-2.2-cyclopropanol.* Note (*) de **Émile Cros, Irène Elphimoff-Felkin** et **Pierre Sarda,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les deux isomères *cis* et *trans* du benzoyl-1-chloro-2-cyclohexane, la β-chloromenthone et la diméthyl-2.2-bromo-3-propiophénone ont été réduits par le zinc amalgamé en milieu acide ou neutre. La réduction directe en cyclopropanol a été constatée pour ce dernier composé.

The reduction of cis *and* trans *1-benzoyl-2-chlorocyclohexane, β-chloromenthone and 2,2-dimethyl-3-bromopropiophenone by amalgamated zinc in acid or neutral media has been studied. The formation of the title compound is promoted by the reduction in aqueous boiling methanol.*

Il est connu que la réduction de nombreuses cétones β, γ ou δ halogénées par le magnésium [1] ou le lithium [2] donne lieu à la formation de cyclanols. Une cyclisation analogue est susceptible d'avoir lieu également lors de la réduction des cétones halogénées par le zinc, qui peut réduire, comme on sait, les cétones et les halogénures. Nous nous sommes proposé de déterminer si tel était effectivement le cas et, notamment, de voir s'il était possible d'obtenir des cyclopropanols à partir de cétones halogénées.

La configuration de la cétone chlorée initiale pouvant exercer une influence sur son aptitude à se cycliser, nous avons tout d'abord réduit les deux stéréoisomères du benzoyl-1-chloro-2-cyclohexane, facilement accessibles. L'isomère *cis* **1** se forme par addition de HCl sec sur le benzoyl-1-cyclohexène **3** [3], l'isomère *trans* **2** est obtenu par action du chlorure de benzoyle sur le cyclohexène [4].

Pour capter sous forme d'acétates les cyclopropanols éventuellement formés, les réductions ont été faites en présence d'un excès d'anhydride acétique à −15° dans l'éther anhydre en employant deux moles de HCl [5]. Dans ces conditions, la cétone *cis* fournit, après 3 h, les oléfines **4** accompagnées de petites quantités d'acétate allylique **5** et de **3.**

Dans les mêmes conditions l'isomère *trans* **2** fournit, après 1 h, surtout les oléfines **4** et la cétone **2** inchangée, avec un peu de **5.** Les deux réductions se font donc sans cyclisation. Le fait qu'il ne se forme pas de cétone saturée **6** indique que les réductions se font, dans les deux cas, vraisemblablement avec attaque préférentielle du carbonyle par le zinc et formation intermédiaire d'un halogénure allylique, rapidement réduit en oléfines **4** [6]. Pour voir si la cyclisation était en fait possible pour les composés de cette structure carbonée, nous avons

réduit le benzoyl-1-cyclohexène **3** dans les mêmes conditions. Là encore la réduction a eu lieu sans cyclisation et a conduit en majorité à la cétone saturée **6**, accompagnée de **5** et **4**.

$\mathbf{3}$ (cyclohexényl–COC_6H_5) $\xrightarrow[Ac_2O]{Zn/HCl}$ $\mathbf{6}$ (cyclohexyl–COC_6H_5) + **5** + **4**

Remarquons à ce propos que, contrairement au benzoyl-1-cyclohexène **3**, l'acétyl-1-cyclohexène conduit bien à un acétate cyclopropanique dans les mêmes conditions ([7]).

Nous avons espéré trouver des conditions de structure plus favorables à la cyclisation dans la série de la (+) pulégone **7**. En effet, non seulement la (+) pulégone additionne bien à froid une mole de HCl pour conduire à la cétone β-chlorée **8**, mais fournit également, lorsqu'elle

8 $\underset{+HCl}{\overset{-HCl}{\rightleftarrows}}$ **7** $\xrightarrow[Ac_2O]{Zn/HCl}$ **9** (–OAc) + **10**

est réduite dans nos conditions habituelles ([5]), les deux acétates bicycliques épimères attendus **9** (1 : 1; $\acute{E}_{20}$ 108-109°; $[\alpha]_D^{25} = +46°$) ainsi qu'un peu de menthone et d'isomenthone **10** ([8]).

Cependant, la cétone chlorée **8** est restée inchangée dans les mêmes conditions ([8]). La réduction complète de **8**, beaucoup plus lente que celle de la pulégone, dure 7 à 8 h à température ambiante. On obtient le même mélange (1 : 1) d'acétates épimères **9**, les cétones **10** et une cétone éthylénique non conjuguée, vraisemblablement l'isopulégone. Ces faits indiquent que la réduction de la cétone chlorée **8**, en équilibre avec la pulégone **7**, s'est faite par l'intermédiaire de cette dernière.

L'élimination d'acide halogéné n'est pas possible dans le cas d'une cétone β-halogénée α-trisubstituée, c'est pour cette raison que nous avons également réduit l'ω-bromopivalophénone **11** ([2]). Dans ce cas la cyclisation a eu lieu. Cependant le rendement en acétate attendu **12** (R = Ac) ([2]) est faible (10 %), le produit majeur est l'acétate linéaire **13** ([9]), résultant de la réduction du carbonyle, accompagnée de la substitution du brome. Il se forme également la cétone déshalogénée **14**.

11 ($C_6H_5CO{-}C(CH_3)_2{-}CH_2Br$) $\xrightarrow[Ac_2O]{Zn/HCl}$ **12** (C_6H_5, RO-cyclopropane, CH_3, CH_3, H, H) + **13** ($C_6H_5CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH_2OAc$) + **14** ($C_6H_5CO{-}C(CH_3)_3$)

Ainsi, les deux groupements fonctionnels de **11** sont facilement réductibles en milieu acide et il n'est pas évident si la cyclisation se fait à partir du carbone porteur de l'halogène vers le carbonyle, ou inversement. La même question s'était posée lors de la réduction de **11** en **12** (R = H) par le lithium ([2]).

Dans notre cas, il était possible de répondre à cette question en réduisant **11** par le zinc dans le méthanol au reflux, conditions dans lesquelles, en principe, seul l'halogène peut être attaqué par le métal. Nous avons constaté que la réduction de **11** par le zinc dans le méthanol est lente (100 h au reflux), mais le taux de cyclisation est très élevé. Dans le méthanol anhydre **12** (R = H) est instable et on n'isole que les cétones d'ouverture **14** et **15** (Rdt 80 %). Dans le méthanol contenant 5 % d'eau le cyclopropanol ne s'ouvre que très lentement et on isole, après acétylation, l'acétate **12** (R = Ac) (Rdt = 40 %) ainsi que **14** et **15** ([10]).

C_6H_5, CH_3, CH_3, H, H, O, Br (**11**) $\xrightarrow[\Delta]{Zn/MeOH}$ CH_3, CH_3, C_6H_5, H, RO, H (**12**) + C_6H_5, O, CH_3, CH_3, H (**15**) + 14

Il est donc probable qu'en présence de HCl la cyclisation de **11** se fait également à partir du carbone porteur du brome. En milieu acide la protonation préalable de l'intermédiaire formé (conduisant à la formation de **14**) est compétitive avec la cyclisation. Dans le méthanol, au contraire, la protonation de l'intermédiaire par le solvant est beaucoup plus lente que la cyclisation.

En conclusion, nous avons montré que la réduction d'une cétone β-halogénée par le zinc peut conduire à un cyclopropanol. Suivant la structure et les conditions, il peut y avoir attaque préférentielle ou simultanée des deux fonctions réductibles. C'est l'attaque de l'halogène qui est favorable à la cyclisation.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) Y. Leroux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 359.

(2) D. P. G. Hamon et R. W. Sinclair, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1968, p. 890 et références citées.

(3) C. Armstrong, J. A. Blair et J. Homer, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1969, p. 103.

(4) J. Colonge et E. Duroux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1940, p. 459.

(5) I. Elphimoff-Felkin et P. Sarda, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3045; *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 2781.

(6) I. Elphimoff-Felkin et P. Sarda, *Tetrahedron*, 33, 1977, p. 511. La réduction par le zinc et HCl d'une cétone en oléfine a déjà été maintes fois constatée.

(7) C. W. Jefford et A. F. Boschung, *Helv. Chim. Acta*, 59, 1976, p. 962.

(8) La réduction de **7** en absence d'anhydride acétique fournit les deux cyclopropanols épimères. Ce cas est analogue à celui déjà décrit (7), également en ce qui concerne l'absence de réduction à froid de **8**.

(9) Identique au produit préparé selon P. Warrick et W. H. Saunders, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4095.

(10) L'eau sert probablement à désactiver les sels de zinc formés qui catalysent l'ouverture du cyclopropanol.

Institut de Chimie des Substances naturelles du C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'addition intramoléculaire d'organométalliques α-éthyléniques ζ-acétyléniques.* Note (*) de **Gilles Courtois, Annie Masson** et **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Les organozinciques et magnésiens α-éthyléniques ζ-acétyléniques donnent lieu à une réaction d'addition intramoléculaire, conduisant, par suite d'une transposition allylique, à des carbures dérivés du cyclopentane. La réaction est plus facile avec un zincique qu'avec un magnésien et est également plus aisée dans le cas d'un alcyne $R'-C\equiv CH$ que dans celui d'un alcyne $R'-C\equiv C-CH_3$.

The α-ethylenic ζ-acetylenic organozinc and organomagnesium compounds give an intramolecular addition reaction. This reaction takes place with allylic rearrangement, leading to cyclopentyl derivatives. This reaction is easier with organozinc than with organomagnesium compounds; it is also easier with a terminal alkyne $R'-C\equiv CH$ *than with a substituted alkyne* $R'-C\equiv C-CH_3$.

La réaction d'addition intramoléculaire de magnésiens éthyléniques, acétyléniques ou alléniques est connue dans quelques cas [(1) à (5)]; on connaît également un exemple relatif à un magnésien α, ζ-biéthylénique (6). On ne connaît pas d'exemples de réactions d'addition intramoléculaire d'organométalliques α-éthyléniques ζ-acétyléniques.

Nous avons donc envisagé l'étude de la réaction d'addition intramoléculaire d'organométalliques du type :

$$R-C\equiv C-(CH_2)_3-CH=CH-CH_2M;\ R=H,\ CH_3;\ M=ZnBr,\ MgBr,\ Li.$$

I. Étude de l'addition intramoléculaire de

$$HC\equiv C-(CH_2)_3-CH=CH-CH_2M.$$

1. *Préparation des matières premières.* — (*a*) *Alcool* $HC\equiv C-(CH_2)_3-CHOH-CH=CH_2$, selon (10). — Le pentyne-4 ol-1 nécessaire pour cette synthèse est obtenu selon [(7), (8)] (Rdt 75 %) par action de $NaNH_2/NH_3$ liq. sur le chlorométhyl-2 tétrahydrofuranne, lui-même préparé selon (9) (Rdt 65 %) par action de $SOCl_2$/pyridine sur l'alcool correspondant :

$$HC\equiv C-(CH_2)_2-CH_2OH \xrightarrow[\text{éther}]{P(OC_6H_5)_3,\,Br_2} HC\equiv C-(CH_2)_2-CH_2Br,$$

[(10), (11)], Rdt 45 %,

$$HC\equiv C-(CH_2)_2-CH_2Br \xrightarrow[(2)\,Cl-Si(CH_3)_3]{(1)\,C_2H_5MgBr} \underset{\text{Rdt 70 \%}}{(CH_3)_3Si-C\equiv C-(CH_2)_2-CH_2Br}$$

$$\xrightarrow[(2)\,CH_2=CH-CHO]{(1)\,Mg/THF} \underset{\text{Rdt 35 \%}}{(CH_3)_3Si-C\equiv C-(CH_2)_3-CHOH-CH=CH_2} \xrightarrow[(2)\,KCN]{(1)\,AgNO_3} \underset{\text{Rdt 70 \%}}{HC\equiv C-(CH_2)_3-CHOH-CH=CH_2}$$

(*b*) *Transformation de l'alcool en bromure d'alcoyle*, selon (12) :

$$HC\equiv C-(CH_2)_3-CHOH-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{Rdt 80 \%}]{PBr_3} \begin{cases} 40\ \%\ HC\equiv C-(CH_2)_3-CHBr-CH=CH_2, \\ 60\ \%\ HC\equiv C-(CH_2)_3-CH=CH-CH_2Br. \end{cases}$$

On obtient donc un mélange de bromures métamères [13]; cependant ce fait n'est pas gênant car lors de l'action d'un métal comme Zn, Mg ou Li sur des mélanges similaires, il se forme principalement l'organométallique de structure primaire [[1], [14] à [18]].

(*c*) *Passage à l'éther-oxyde phénolique*, selon [19] :

$$\left\{\begin{array}{l} HC\equiv C-(CH_2)_3-CHBr-CH=CH_2 \\ HC\equiv C-(CH_2)_3-CH=CH-CH_2Br \end{array}\right\} + HOC_6H_5$$

$$\xrightarrow[\text{acétone}]{K_2CO_3} \left\{\begin{array}{l} 40\ \%\ HC\equiv C-(CH_2)_3-CH(OC_6H_5)-CH=CH_2 \\ 60\ \%\ HC\equiv C-(CH_2)_3-CH=CH-CH_2-OC_6H_5 \end{array}\right\} \text{Rdt } 65\ \%.$$

2. *Préparation et réaction d'addition intramoléculaire des organométalliques.* — (*a*) *Cas du zinc :* le mélange de bromures d'alcoyle obtenu précédemment est traité par du zinc en poudre, au sein du tétrahydrofuranne, à température ambiante, comme pour la préparation d'un zincique α-éthylénique [14]; après maintien de 2 h à 20°C, puis de 1 h à 40°C, le milieu réactionnel est hydrolysé. Le seul produit obtenu est :

A (cyclopentane –CH=CH₂ / =CH₂) Rdt = 43 % ;

Cette expérience a été renouvelée dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus et après traitement par D_2O on isole uniquement le produit monodeutérié :

(cyclopentane –CH=CH₂ / =CHD) Rdt = 42 %.

(*b*) *Cas du magnésium :* le mélange de bromures d'alcoyle est traité par des copeaux de magnésium, à 0°C, au sein de l'éther, comme pour la préparation d'un magnésien α-éthylénique [20]. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à reflux de l'éther pendant 2 h. Après hydrolyse et traitements usuels, on isole le produit **A** (Rdt 15 %) et un mélange 50/50 des produits d'hydrolyse [[1], [13]] du magnésien à structure ouverte (Rdt 35 %) :

$HC\equiv C-(CH_2)_3-CH_2-CH=CH_2$ et $HC\equiv C-(CH_2)_3-CH=CH-CH_3$ Z et E.

(*c*) *Cas du lithium :* le mélange d'éthers-oxydes obtenu précédemment est traité à −15°C, au sein du THF, par du lithium martelé et découpé en plaques, selon [[21], [22]]. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est chauffé plusieurs heures à 50°C, puis hydrolysé. Après plusieurs essais avec temps de chauffage variable (2, 8 et 24 h), le seul produit isolé est :

$HC\equiv C-(CH_2)_3-CH=CH-CH_3$ Z et E, Rdt 50 %.

II. Étude de l'addition intramoléculaire de

$$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_3-CH=CH-CH_2M.$$

1. *Préparation des matières premières.* — (*a*) *Alcool*

$$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_3-CHOH-CH=CH_2 :$$

$$HC\equiv C-(CH_2)_2-CH_2OH \xrightarrow[(2)\ ICH_3]{(1)\ 2\ LiNH_2/NH_3\ liq.} \underset{\text{Rdt } 85\ \%}{CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2-CH_2OH}\ [10],$$

$$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2-CH_2OH \xrightarrow[\text{éther}]{P(OC_6H_5)_3,\,Br_2} CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2-CH_2Br \quad [(^{10}), (^{11})],$$

Rdt 65 %

$$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2-CH_2Br \xrightarrow[(2)\,CH_2=CH-CHO]{(1)\,Mg/THF} CH_3-C\equiv C-(CH_2)_3-CHOH-CH=CH_2.$$

Rdt 35 %

(*b*) *Transformation de l'alcool en bromure d'alcoyle :*

$$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_3-CHOH-CH=CH_2$$

$$\xrightarrow{PBr_3} \begin{cases} 40\ \%\ CH_3-C\equiv C-(CH_2)_3-CH=CH-CH_2Br, \\ 60\ \%\ CH_3-C\equiv C-(CH_2)_3-CHBr-CH=CH_2, \end{cases}$$

Rdt 45 %.

2. *Préparation et réaction d'addition intramoléculaire des organométalliques.* — (*a*) *Cas du zinc :* le mélange de bromures d'alcoyle est traité par du zinc en poudre, de la même manière que précédemment. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 60°C pendant plusieurs heures; en effet, il faut ici un chauffage de 24 h à 60°C pour que la cyclisation ait lieu avec de bons rendements. Dans ces conditions, on obtient après hydrolyse et traitements usuels, uniquement le produit **B** (Rdt 50 %) dont la stéréochimie a été précisée par RMN :

CH=CH₂ **B**

C

CH₃ H

(*b*) *Cas du magnésium :* le traitement par le magnésium du mélange de bromures d'alcoyle est effectué à 0°C, au sein de l'éther; le milieu réactionnel doit être ensuite chauffé à reflux de l'éther pendant 48 h pour observer, après hydrolyse, la formation du carbure **B** (Rdt 10 %) à côté du mélange 63/37 des carbures provenant du magnésien à structure ouverte (Rdt 20 %) :

$$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_4-CH=CH_2 \text{ et } CH_3-C\equiv C-(CH_2)_3-CH=CH-CH_3 \quad Z \text{ et } E.$$

III. Examen des résultats. — L'examen de ces résultats montre que dans des conditions réactionnelles usuelles, les zinciques et magnésiens α-éthyléniques ζ-acétyléniques peuvent donner lieu à une réaction d'addition intramoléculaire :

CH₂—M — C≡C—R → CH=CH₂ / =C(M)—R —H₂O→ CH=CH₂ / =CH—R

La réaction a toujours lieu avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique.

L'orientation de l'addition est dans tous les cas la même que pour l'addition du bromure d'allyl-zinc à un carbure acétylénique vrai [(23), (24)]; on obtient ainsi le plus petit des deux cycles possibles, ce qui est un fait assez général lors de l'addition de magnésiens à chaîne insaturée (2).

Enfin, dans la pratique, cette réaction est plus facile à obtenir dans le cas d'un zincique que dans celui d'un magnésien et plus facile à réaliser en série acétylénique vraie qu'en série acétylénique substituée; cependant, le phénomène observé ici avec les organométalliques à

groupement acétylénique substitué est très intéressant si l'on rappelle que les organométalliques allyliques ne s'additionnent pas aux carbures $R-C\equiv C-CH_3$ [(23), (24)].

Nous poursuivons l'étude de cette réaction et son extension au cas d'autres organométalliques à groupement bi-insaturé de structure variée; nous nous proposons également d'étudier les mécanismes réactionnels mis en jeu, la structure et la réactivité des organométalliques intermédiaires dans cette cyclisation.

Remarque. — La structure des composés est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de RMN.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 69, 1974, p. 1-44 et références incluses.
(2) E. A. Hill, *J. Organometal. Chem.*, 91, 1975, p. 123-271 et références incluses.
(3) H. G. Richey Jr et H. S. Veale, *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 615 et références de 1960 à 1974 incluses.
(4) H. G. Richey Jr et A. M. Rothman, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1457.
(5) H. G. Richey Jr et W. C. Kossa, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2313.
(6) H. Felkin et J. D. Umpleby, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2285.
(7) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 122.
(8) *Organic Syntheses*, Coll., IV, p. 755.
(9) *Organic Syntheses*, Coll., III, p. 698.
(10) J. Flahaut, *Thèse de 3e Cycle*, Poitiers, 1975.
(11) K. L. Erickson, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 1463.
(12) H. B. Henbest, E. R. H. Jones et I. M. S. Walls, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3646.
(13) R. H. DeWolfe et W. G. Young, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 753.
(14) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974 et 1963, p. 1475.
(15) B. Gross, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3605 et 3610.
(16) J. E. Nordlander, W. G. Young et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 494.
(17) G. M. Whitesides, J. E. Nordlander et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2010.
(18) H. E. Zieger et J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1976.
(19) D. S. Tarbell, *Organic Reactions*, 2, 1944, p. 22.
(20) W. G. Young, J. F. Lane et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2441.
(21) J. J. Eisch et A. M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2145.
(22) Ph. Miginiac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4156.
(23) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1669.
(24) F. Bernadou et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1645.

Laboratoire de Synthèse organique, Groupe de Recherches de Chimie organique
Université de Poitiers, 40, *avenue du Recteur-Pineau*, 86022 *Poitiers*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénures d'alkylmagnésium sur les pyrones-2. Corrélation entre la stéréochimie des intermédiaires et des produits de la réaction.* Note (*) de **Paul Lhoste, Michelle Moreau, Jean-Claude Duplan** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Henri Normant.

La détermination de la structure des intermédiaires magnésiens dans la réaction des halogénures d'alkylmagnésium sur les pyrones-2 montre que la formation des cétols et des dihydropyrannols fait intervenir avant hydrolyse un équilibre entre les formes ioniques ouvertes et cycliques.

The determination of the structure of magnesium intermediates in the reaction of alkylmagnesium halides on the 2-pyrones shows that the formation of ketols and dihydropyranols involves before hydrolysis an equilibrium between the open and cyclic ionic forms.

Pour tenir compte de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus en engageant les organomagnésiens mixtes avec les pyrones-2 **1**, nous avons proposé [(1), (2)] un schéma réactionnel I faisant intervenir un anion double **4** qui conduit suivant la structure de la pyrone-2 à un cétol E **6** (pyrones **1** peu substituées) ou à un dihydropyrannol **7** (pyrones **1** substituées, plus particulièrement disubstituées en 4 et 6).

a : $R^1 = R^3 = R^5 = CH_3$, $R^2 = R^4 = H$; *b* : $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$, $R^5 = C_6H_5$

Schéma I

La présence des dianions **4** et **5** a été vérifiée en isolant les produits obtenus par méthylation des intermédiaires réactionnels avant hydrolyse dans deux réactions différentes : la première (3) conduisant uniquement à un dihydropyrannol **7** *a*, la deuxième (4) donnant un mélange de cétol E **6** *b* et d'une dicétone **8** *b* provenant de l'addition 1-4 du réactif de Grignard sur l'anion **3** *b* :

$$C_6H_5-CO-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CO-CH_3$$

8 *b*

Dans le cas de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-4.6 pyrone-2 **1** *a* le piégeage des intermédiaires par l'iodure de méthyle dans le HMPT [(5), (6)] correspond au schéma II (7). Celui-ci a été établi sans préciser si la C-méthylation conduisant à **11** *a* et **12** *a* se produit sur la forme ouverte **4** *a* ou fermée **5** *a*.

$$1a \xrightarrow{CH_3MgI} 2a \rightleftharpoons 3a \xrightarrow{CH_3MgI} 4a$$

4*a* ⇌ 5*a*

4*a* → 1) CH_3I (HMPT) 2) H_2O → 9*a* (7%)

5*a* → 1) CH_3I (HMPT) 2) H_2O → 10*a* (38%), 11*a* (42%), 12*a* (13%)

Schéma II

La configuration Z de **9** *a* a été déterminée par effet Overhauser, l'irradiation du groupe méthyle en 4 conduisant à une augmentation de 29 % du signal du proton éthylénique.

Avec la phényl-6 pyrone-2 **1** *b*, l'action de l'iodure de méthyle sur le mélange réactionnel correspond au schéma III.

$$1b \xrightarrow{CH_3MgI} 2b \rightleftharpoons 3b \xrightarrow[1-2]{CH_3MgI} 4b$$

$C_6H_5-CO-\overset{\ominus}{C}H-CH=CH-C(CH_3)(O^{\ominus})-CH_3$ (**4** *b*) $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3I\ (HMPT)}$ $C_6H_5-CO-CH(CH_3)-CH=C(H)-C(CH_3)(OCH_3)-CH_3$ (**9** *b* (43%)) $\xrightarrow{\Delta}$ $C_6H_5-CO-C(CH_3)=CH-CH_2-C(CH_3)(O-CH_3)-CH_3$ (**13** *b* (9%))

$3b \xrightarrow[1-4]{CH_3MgI} C_6H_5-C(O^{\ominus})=CH-CH(CH_3)-CH=C(O^{\ominus})-CH_3 \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ CH_3I\ (HMPT)} C_6H_5-CO-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CO-CH_3$

14 *b* (48%)

Schéma III

La configuration E de **9** *b* a été déterminée par RMN ($J_{H_{(3)},H_{(4)}} = 16{,}2$ Hz).

Ces résultats suggèrent les commentaires suivants :

— dans la réaction engageant la pyrone **1** *a*, la présence des formes cycliques **10** *a* et **11** *a* à côté de **9** *a* indique l'existence d'un équilibre entre les anions **4** *a* et **5** *a*, c'est-à-dire avant hydrolyse;

— la présence du dihydropyrannol **12** *a* n'est pas significative dans la mesure où sa formation peut aussi bien s'expliquer avant hydrolyse (passage de la forme C-méthylée de **4** *a* à celle de **5** *a*) qu'après hydrolyse;

— dans la réaction engageant la pyrone **1** *b*, la configuration E de **9** *b* est la même que celle du cétol correspondant **6** *b*. Comme nous l'avons toujours observé les produits de l'action des réactifs de Grignard sur les pyrones **1** sont : soit des cétols E **6**, soit des dihydropyrannols **7**, les cétols Z **6** n'étant jamais isolés. L'isolement de la structure Z **9** *a* dérivant de **4** *a* et l'absence du cétol E correspondant **6** *a* dans la réaction initiale ([3]) montre que l'orientation de la réaction se fait en fonction de la stéréochimie de la double liaison en 3-4 des alcoolates-énolates magnésiens **4** : un alcoolate-énolate E **4** *b* conduit à un cétol E **6** *b* alors qu'un alcoolate-énolate Z **4** *a* donne un dihydropyrannol ([3]) **7** *a*. Ce dernier cas indique que les formes cycliques **5** et **7** sont respectivement plus stables que les formes ouvertes Z correspondantes **4** et **6**.

Cette étude des produits de la méthylation des intermédiaires réactionnels montre que l'équilibre entre les formes ouvertes **4** et fermées **5** est possible avant hydrolyse, ce qui n'exclut pas une isomérisation après hydrolyse entre **6** et **7**. On remarquera cependant que les orientations de l'équilibre entre les ions **4** et **5** ne sont pas modifiées par l'équilibre pouvant se produire après hydrolyse, ce qui permet de penser que ceux-ci sont régis par les mêmes facteurs, c'est un point que nous étudions actuellement.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

([1]) J. P. Montillier, J. Royer et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1956.

([2]) M. Trolliet, R. Longeray et J. Dreux, *Tetrahedron*, 30, 1974, p. 163.

([3]) R. Rouiller, D. Gagnaire et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 689.

([4]) J. P. Montillier et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3638, la configuration E de **6** *b* a été déterminée ultérieurement.

([5]) Y. Leroux, M. Larchevêque et J. C. Combret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3258.

([6]) J. et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 160.

([7]) Les pourcentages donnés sont relatifs à l'aide des pics observés en CPV analytique.

J.-C. D. : *Université Claude-Bernard, Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence;*

P. L., M. M. et J. D. : *Laboratoire de Synthèse et de Chimie organique appliquée, E.S.C.I.L.*, 43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 286

JANVIER-FÉVRIER **1978**

SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

I. - PARTIE SCIENTIFIQUE

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie Physique

Cinétique chimique

Cinétique chimique appliquée

Catalyse

Électrochimie

Spectrochimie

Chimie du solide

Spectroscopie chimique

Chimie métallurgique

Chimie de coordination

Chimie théorique

Cristallochimie

Chimie analytique

Chimie minérale

Chimie minérale moléculaire

Chimie organique

Électrochimie organique

Chimie organique biologique

Physicochimie biologique

Biochimie analytique

II. — AUTEURS

D

E

F

G

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relaxation diélectrique aux très basses fréquences de l'éthyl-2 hexanol-1.*

Note (*) de **André Bondeau, Gérard Noyel** et **Jean Huck**, présentée par M. Louis Néel.

L'extension aux très basses fréquences des mesures d'absorption diélectrique sur l'éthyl-2 hexanol-1 permet d'établir l'existence de deux régimes de relaxation différents, caractéristiques de l'état liquide et de l'état vitreux. On compare les résultats obtenus par ces mesures isothermes à ceux résultant de l'analyse des thermocourants de dépolarisation.

Extending measurements of dielectric absorption to very low frequencies in ethyl-2 hexanol-1 shows a single dispersion with two time-dependancies for relaxation frequency, which characterize liquid and vitreous states. Such direct measurements are compared with results obtained in depolarisation thermal currents.

Nous présentons une étude expérimentale des propriétés diélectriques d'un liquide polaire, l'éthyl-2 hexanol-1, effectuée en utilisant la méthode d'absorption hertzienne isotherme et celle des thermocourants de dépolarisation. La permittivité complexe a été mesurée à des fréquences variant de $5 . 10^7$ Hz à $5 . 10^{-4}$ Hz, et à des températures comprises entre 55 et

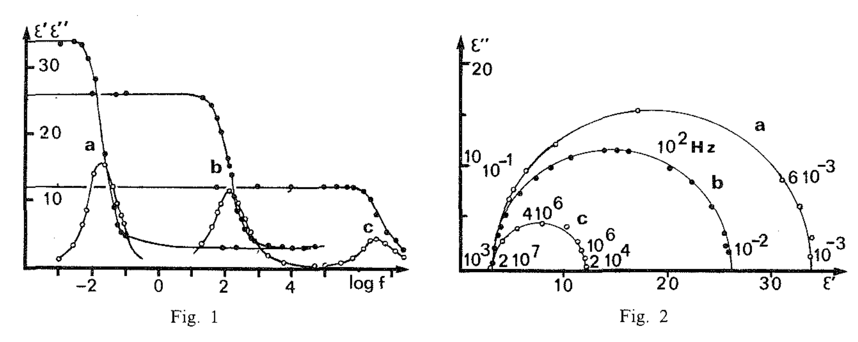


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Dispersion et absorption diélectriques de l'éthyl-2 hexanol-1 à diverses températures : (*a*) $\theta = -111,6°C$ (état solide vitreux); (*b*) $\theta = -81°C$ (zone de transition); (*c*) $\theta = -13°C$ (état liquide).

Fig. 2. — Diagrammes de Cole et Cole correspondant aux spectres de la figure 1.

— 116°C, permettant ainsi d'obtenir des spectres caractéristiques de l'état liquide et de l'état vitreux de ce produit. On a pour cela, utilisé entre 50 MHz et 20 Hz la détection classique par Q-mètre et pont d'impédance, et dans le domaine infrahertzien entre 1 et 10^{-4} Hz, une méthode de Lissajous ([1]) qui a déjà été employée pour étudier les mécanismes de polarisation par charges d'espace des diélectriques solides ([2]) et liquides ([3]). Cette méthode d'absorption aux très basses fréquences se révèle bien adaptée à l'étude de la polarisabilité orientationnelle à basse température et à la détection de la relaxation diélectrique dans l'état vitreux.

1. Absorption diélectrique isotherme. — La figure 1 représente quelques-uns des spectres typiques de l'éthyl-2 hexanol-1, à l'état liquide, à l'état vitreux, et dans sa zone de transformation vitreuse que des mesures thermomécaniques permettent de situer entre — 71 et — 98°C. Leur examen montre que la permittivité complexe est du type de Debye, avec un

temps de relaxation unique ne présentant aucun élargissement, comme l'indique en outre le diagramme de Cole et Cole [4] (*fig.* 2) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\,\varepsilon''(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_\infty}{1 + i\,\omega\tau};$$

où ε'_s et ε'_∞ sont les constantes diélectriques statique et haute fréquence du produit, et ω la pulsation du champ électrique.

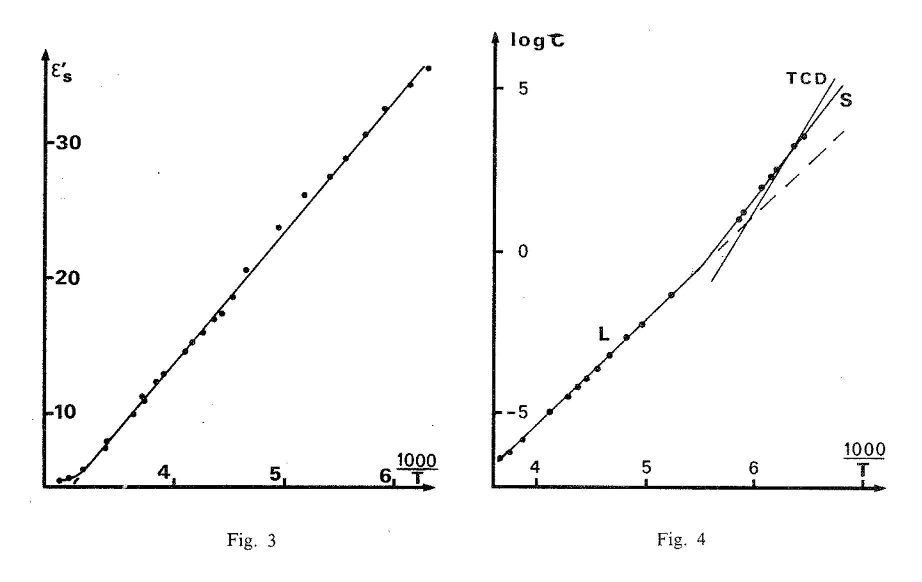


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Variation thermique de la constante diélectrique statique de l'éthyl-2 hexanol-1.

Fig. 4. — Variation thermique du temps de relaxation : L, mesures directes à l'état liquide; S, mesures directes à l'état vitreux; TCD, droite tracée avec les paramètres obtenus par des mesures de thermocourants.

On note que la constante diélectrique statique présente des variations en fonction de la température (*fig.* 3), analogues à celles observées dans d'autres alcools [5] :

$$\varepsilon'_s = \mathrm{A} + \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{T}}, \qquad \mathrm{A} = -24{,}3 \qquad \text{et} \qquad \mathrm{B} = 9{,}45\ 10^3\,\mathrm{K},$$

T, température absolue et qui ne semblent pas affectées par la transformation vitreuse. Par contre, on constate l'existence de deux régimes de relaxation nettement distincts selon que le produit est liquide ou dans un état vitreux (*fig.* 4).

Ces régimes se raccordent à $-91{,}5°\mathrm{C}$ et sont caractérisés par une énergie d'activation U et un temps de relaxation τ dont les variations thermiques sont interprétables à l'aide d'un modèle de barrière de potentiel

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\mathrm{U}}{k\mathrm{T}}\right), \qquad k \text{ constante de Boltzmann.}$$

Les valeurs de τ_0 et U sont $2{,}25 . 10^{-20}$ s; 0,634 eV pour l'état liquide et $1{,}56 . 10^{-26}$ s; 0,856 eV pour l'état vitreux. La valeur de l'énergie correspondant à la phase liquide est en bon accord avec une détermination antérieure ([6]).

Nous avons utilisé l'ensemble des spectres isothermes pour représenter les variations thermiques de ε'_ω à différentes fréquences (*fig.* 5). On peut ainsi remarquer que la variation de ε'_ω entre les valeurs extrêmes ε'_s et ε'_∞ s'effectue dans un domaine de température ΔT d'autant plus étroit que la température est plus basse. Cette propriété s'explique par les variations, analogues à celles de τ^{-1}(T), de l'extension fréquentielle Δω de la zone de dispersion diélectrique isotherme dans laquelle ε″ présente un maximum (*fig.* 1).

2. Thermocourants de dépolarisation. — L'échantillon a été polarisé à diverses températures ($\theta_p = +23$; -65; -90°C) par un champ électrique d'intensité E = 1,25 kV/cm, puis refroidi jusqu'à $\theta_0 = -190$°C. On enregistre le thermocourant circulant dans

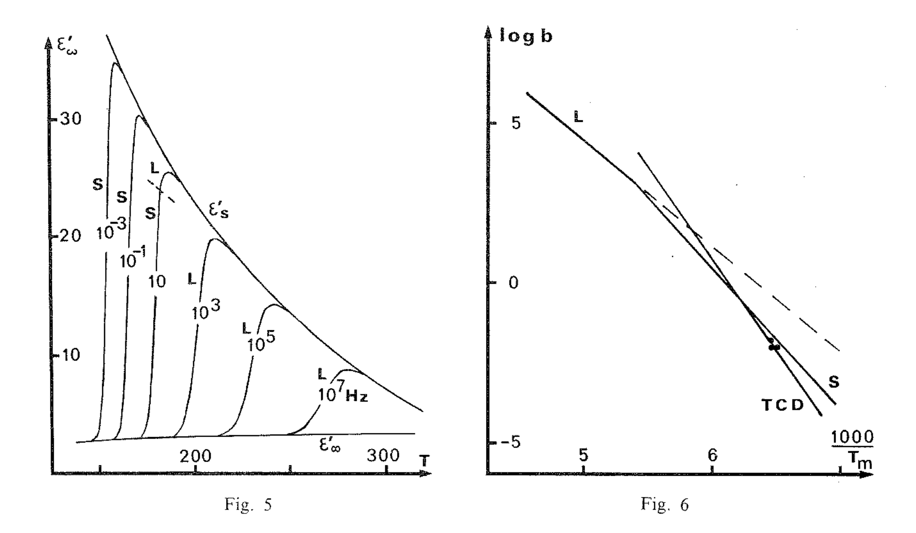


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 5. — Représentation à différentes fréquences des variations thermiques de ε'_ω. Les courbes sont tracées à partir des coefficients tirés des mesures isothermes.

Fig. 6. — Position du pic de thermocourant en fonction de la vitesse de remontée en température. Courbes tracées avec les paramètres U et τ_0 résultant : L et S, des mesures directes par absorption diélectrique sur le liquide et le solide; TCD, des mesures de thermocourants.

l'échantillon court-circuité et réchauffé, à vitesse constante *b*, jusqu'à la température ambiante. Son analyse révèle l'existence d'un maximum unique se produisant à une température θ_m (°C) proche de −119°C lorsque *b* est voisin de 0,5 K/mn. La théorie des thermocourants ([7]) prévoit d'autre part que *b* (K/s) et la température T_m (K) du maximum du pic sont liés par

$$b = k \frac{T_m^2}{U} \exp\left(-\frac{U}{k T_m}\right).$$

En utilisant cette relation avec les valeurs de U et τ_0 obtenues par absorption isotherme à l'état vitreux, on peut tracer (*fig.* 6) la courbe log $b(T_m)$ sur laquelle les pics observés se placent de façon satisfaisante. On a également tracé la courbe correspondant à l'état liquide, ce qui montre alors que le pic est pratiquement inobservable dans cette phase, par suite des valeurs anormalement élevées qu'il faudrait imposer à b ($b > 10^3$ K/s).

La concordance des résultats obtenus par analyse des thermocourants de dépolarisation et par absorption hertzienne isotherme dans l'éthyl-2 hexanol-1 vitreux n'est cependant que partielle. En effet, la mesure de la pente du pic de courant I (T) à des températures $T < T_m$, ou celle du rapport $\int_0^T I(T')\,dT'/I(T)$ conduit, dans les deux cas, à une énergie d'activation égale à 1,12 eV, ce qui est en accord avec des mesures antérieures ([8]) mais diffère nettement de la valeur trouvée par absorption isotherme.

Ce résultat peut s'expliquer en remarquant que les deux méthodes d'investigation ne sont pas en général équivalentes. L'état thermodynamique du matériau étudié n'est pas le même dans les deux cas, et surtout les mesures isothermes de ε^* et de U sont directes, et ne font appel à aucune hypothèse restrictive sur les mécanismes de polarisation, tandis que la détermination de l'énergie d'activation par la méthode des thermocourants repose sur l'hypothèse essentielle que les interactions dipolaires sont négligeables. Une telle hypothèse, à cause de l'association des molécules, ne peut être retenue dans l'étude de l'éthyl-2 hexanol-1.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) H. MARTINOT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2734.

(2) R. MICHEL, *Thèse Doctorat ès Sciences Physiques*, Lyon, n° 75-44, 1975.

(3) R. RIVART et J. HUCK, *4th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids*, T. J. GALLAGHER, Dublin, 1972.

(4) K. S. COLE et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341.

(5) D. W. DAVIDSON, *J. Canad. Chim.*, 39, 1961, p. 2135.

(6) P. SIXOU, P. DANSAS et D. GILLOT, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 5, 1967, p. 834.

(7) BUCCI et FIESCHI, *Phys. Rev. Letters*, 12, 1964, p. 16.

(8) P. DANSAS et P. SIXOU, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 459.

U.E.R. de Physique,
Université Claude-Bernard, 43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne*
et *U.E.R. de Sciences,*
Université de Saint-Étienne, 23, *rue du Docteur-Paul-Michelon*, 42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par microscopie électronique de dispersions huile dans eau ou eau dans huile stabilisées au moyen de copolymères greffés.* Note (*) de **Alain Rameau, Pascal Marie, Françoise Tripier** et **Yves Gallot,** transmise par M. Adolphe Pacault.

L'observation en microscopie électronique de répliques obtenues sur des micro-émulsions huile dans eau ou eau dans huile stabilisées par des copolymères greffés révèle l'existence de structures sphériques dont les dimensions sont comprises entre 100 et 250 Å.

Electron microscopy of replicas of oil-water or water-oil micro-emulsions stabilized by graft copolymers has revealed the existence of spherical structures, the dimensions of which are between 100 *and* 250 Å.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre des recherches que nous effectuons depuis quelques années sur les propriétés émulsifiantes des copolymères séquencés ou greffés [([1]) à ([4])]. Ainsi, dans un premier stade, nous avons étudié la possibilité d'obtenir en présence d'alcool des dispersions stables et transparentes d'eau dans l'huile ou d'huile dans

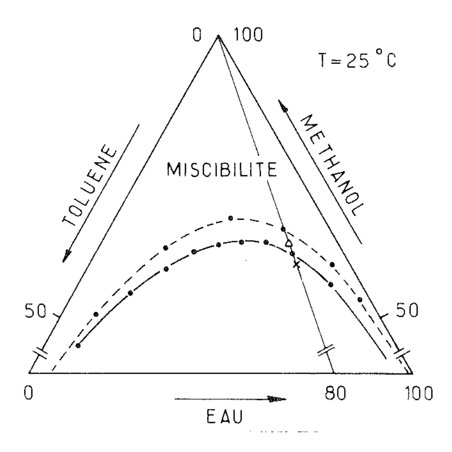


Fig. 1. — Diagramme de phases du système copolymère AR 13 Q-eau-toluène-méthanol. ---•---•---•, courbe de miscibilité, —•—•—•, seuil d'apparition des micro-émulsions (concentration en polymère : 16 % en poids par rapport au mélange eau-toluène); Δ (concentration en polymère : 8 % en poids par rapport au mélange eau-toluène); × (concentration en polymère : 24 % en poids par rapport au mélange eau-toluène).

l'eau à l'aide de copolymères séquencés ou greffés de type hydrophile-hydrophobe. Dans une deuxième étape, nous avons abordé l'étude de la structure de ces « micro-émulsions », en particulier des dimensions de la phase dispersée, notamment par diffusion de la lumière, viscosimétrie et microscopie électronique. Dans la présente Note nous décrivons les premiers résultats que nous avons obtenus par cette dernière technique.

Les copolymères que nous avons considérés dans ce mémoire sont des copolymères comportant un tronc oléophile de polystyrène et des greffons hydrophiles de chlorure de polyvinylpyridinium. La synthèse de ces produits a été décrite par ailleurs ([5]). Les caractéristiques physicochimiques de l'échantillon de copolymère mis en expérience sont rassemblées dans le tableau.

TABLEAU

Copolymère greffé chlorure de polyvinyl-2-pyridinium sur polystyrène

Référence	% Styrène	M_w squelette	M_w greffon	M_w copolymère	Nombre de greffons
AR 13 Q........	24,5	23 000	9 000	115 000	10

Le diagramme de phases correspondant au système : copolymère AR 13 Q-eau-toluène-méthanol est illustré sur la figure 1.

L'étude par microscopie électronique a été réalisée en faisant appel à la méthode utilisée ([6]) — dans le cas de micro-émulsions avec des tensio-actifs du type savon — par un groupe de chercheurs du Centre de Recherches Paul-Pascal de Talence et du Centre de Microscopie

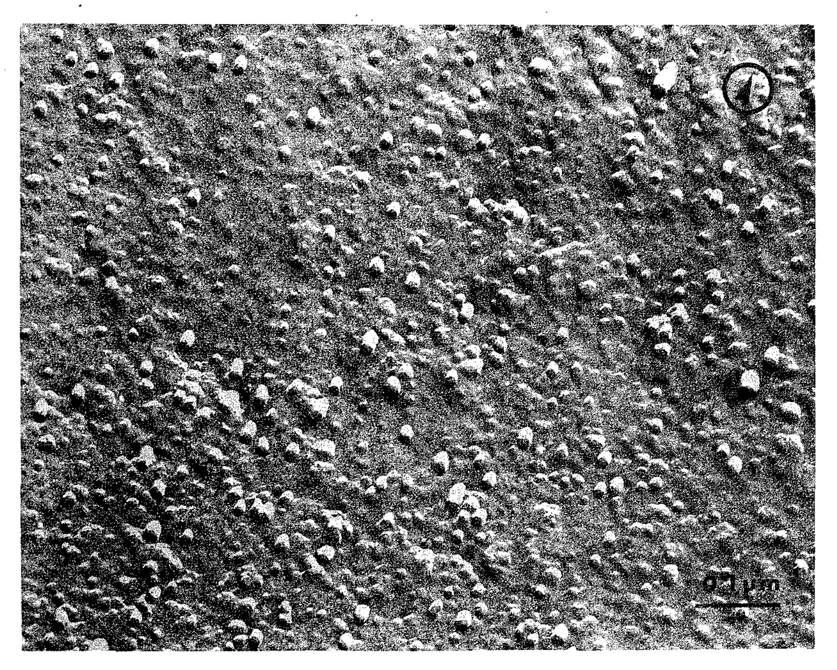


Fig. 2. — Micrographie d'une micro-émulsion toluène dans eau (rapport pondéral toluène-eau : 20-80), obtenue avec le copolymère AR 13 Q (Concentration en polymère : 24 % en poids par rapport au mélange eau-toluène). Micrographie sans inversion préalable. La flèche cerclée indique la direction de l'ombrage.

électronique de l'Université de Bordeaux-I. Les répliques de nos échantillons ont été obtenues à l'aide de la technique de cryodécapage dans une installation « Balzer BAF 300 ». Elles ont été ensuite lavées plusieurs fois au méthanol et à l'eau bidistillée et observées avec un microscope électronique « Philips EM 300 ».

A titre d'exemple, la figure 2 représente un cliché de microscopie électronique relatif à une micro-émulsion huile dans eau (toluène dans eau). L'examen de cette micrographie révèle

l'existence d'une structure de type sphérique dont les dimensions sont comprises entre 100 et 250 Å. Une étude systématique de tels systèmes est actuellement en cours.

Mlles Geneviève Reinhart et Michèle Valle ont apporté leur collaboration technique lors des expériences de microscopie électronique.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) P. Marie, Y-Lê Herrenschmidt et Y. Gallot, *Makromol. Chem.*, 177, 1976, p. 2773.
(2) J. P. Lingelser, P. Marie et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 579.
(3) J. Selb, G. Delmas, P. Marie et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 1017.
(4) P. Marie et Y. Gallot, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 327.
(5) J. Selb, *Thèse de Doctorat d'État*, Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 1978.
(6) J. Biais, M. Mercier, P. Lalanne, B. Clin, A.-M. Bellocq et B. Lemanceau, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 213.

C.N.R.S., Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex;

I.N.S.E.R.M., Service de Microscopie électronique du Groupe, Pathogénie des Infections virales, Université Louis-Pasteur, 3, rue Koeberlé, 67000 Strasbourg.

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Étude spectroscopique des complexes par transfert de charge : monochlorure d'iode-isothiocyanate.* Note (*) de **Claude Raby** et **Jacques Buxeraud,** présentée par M. Marc Julia.

Les complexes par transfert de charge entre sept isothiocyanates et le monochlorure d'iode sont étudiés par spectroscopie électronique. En solution dans du tétrachlorure de carbone, les complexes sont du type *n*-σ et de stœchiométrie 1 : 1. Les enregistrements spectraux montrent une évolution très rapide dans le temps, ce qui ne nous a pas permis de donner des résultats cohérents pour leurs fonctions thermodynamiques.

Charge transfer complexes between seven isothiocyanates and iodine monochloride have been studied by spectroscopic methods in the ultraviolet and visible regions. For dilute isothiocyanate solutions in carbon tetrachloride, complexes are of n,σ and 1 : 1 type. The formation constants showed that isothiocyanates are much stronger donors than the thiocyanates toward halogens. The donor strength of the isothiocyanates R—N=C=S *is dependent upon the inductive effect of the substituent* R.

De nombreuses études de complexes par transfert de charge ont été réalisées avec l'iode, mais peu d'auteurs se sont penchés sur l'étude des complexes formés avec le monochlorure d'iode. Klaeboe a étudié le comportement du diméthylcyanamide ([1]) en présence de monochlorure d'iode.

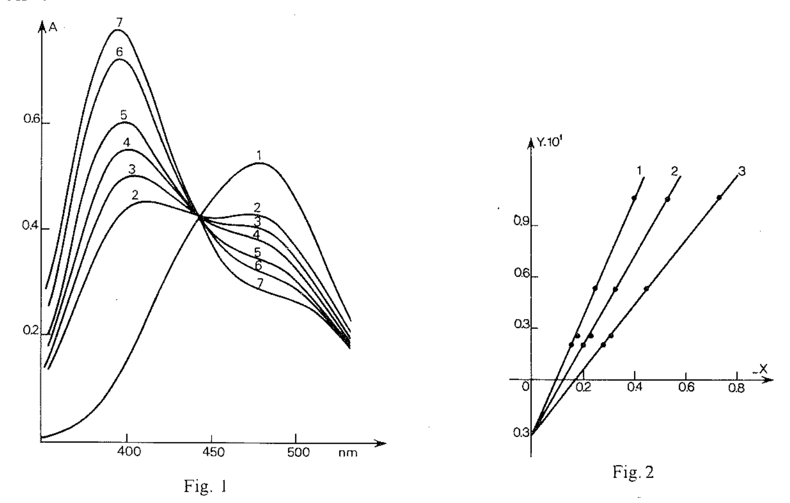


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Spectres d'absorption visible du méthylisothiocyanate et du monochlorure d'iode 0,003 44 M dans CCl_4 à 20°C (cuve en quartz de 1 cm). Les concentrations (M) du méthylisothiocyanate sont : (1) zéro; (2) 0,022 5; (3) 0,030; (4) 0,037 5; (5) 0,05; (6) 0,075; (7) 0,093 75.

Fig. 2. — Representation graphique de l'équation de Nash pour le complexe éthylisothiocyanate-ICl à 370 nm (1); 375 nm (2) et 380 nm (3). Les équations des droites de régression sont : (1) Y=346,38, X−31,47 (r=0,999); (2) Y=258,07, X−30,85 (r=0,999); (3) Y=187,65, X−30,71 (r=0,999).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres d'absorption ultraviolette et visible sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer Coleman 575 » (mesures réalisées à 20±0,1°C). Le tétrachlorure de carbone (Merck Uvasol) est utilisé, sans purification. Les isothiocyanates employés (Fluka et Aldrich) sont distillés deux fois sous pression réduite avant l'expérimentation. Le monochlorure d'iode Merck) est purifié par cristallisations répétées jusqu'à obtention d'un point de fusion constant 27,2°C.

Les constantes de formation et les coefficients d'extinction molaire calculés par la méthode de Nash [2] sont données par l'équation

$$\text{(I)} \qquad \frac{1}{C_d} = \left[\frac{1}{1-(E/E_0)} \left(K_c - \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a} K_c \right) \right] - K_c,$$

où à la longueur d'onde étudiée : C_d est la concentration en donneur, E la densité optique de la solution de complexe, E_0 la densité optique de l'halogène seul, K_c la constante de

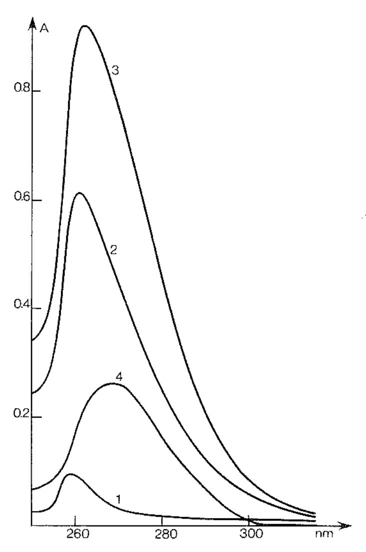


Fig. 3. — Spectres d'absorption ultraviolette du méthylisothiocyanate et du monochlorure d'iode dans CCl_4 à 20°C dans une cellule en quartz de 1 cm. Les concentrations (M) sont : (1) MNCS 0,000 187 5; (2) ICl 0,003 44; (3) MNCS 0,000 187 5 et ICl 0,003 44; (4) courbe d'absorption calculée du complexe.

formation du complexe, ε_c et ε_a les coefficients d'extinction molaire du complexe et de l'halogène accepteur. La représentation graphique de cette équation est obtenue en portant en abscisses les valeurs de $-X$ et en ordonnées les valeurs de Y correspondantes.

$$\text{(II)} \qquad X = \frac{1}{1-(E/E_0)}$$

et

$$\text{(III)} \qquad Y = \frac{1}{C_d}$$

Les points expérimentaux alignés sur les droites de régression linéaire, sont significatifs d'un complexe 1 : 1.

Résultats. — *Étude visible.* — Le monochlorure d'iode en solution dans CCl_4 présente une bande d'absorption à 460 nm ($\log \varepsilon_{max} \simeq 2{,}18$). Les isothiocyanates sont totalement transparents. Les spectres de solutions de mélange de ICl de concentration fixe (3,6.10^{-3} M) avec différentes concentrations en donneur sont enregistrés pour chaque isothiocyanate (*fig.* 1, tableau). Pour des concentrations en donneur dépassant 0,15 M les courbes ne passent plus par le point isobestique, ce qui pose le problème de l'existence de complexes

TABLEAU

Constantes de formation et paramètres spectraux des complexes RNCS-ICI *en solution dans* CCl_4 *à* 20°C.

λ (nm)	ε_c ($L.M^{-1}cm^{-1}$)	K_c ($L.M^{-1}$)	Moyenne de K_c	Pic du complexe (nm)	Point isobestique (nm)	C.T. pic (nm)	Pic ultraviolet du donneur (nm)	log ε
			Méthylisothiocyanate (MNCS)					
375	324	19,35						
380	326	19,85	19,64 ± 0,26	380	430	268,8	261,5	2,60
385	322	19,75						
			Ethylisothiocyanate (ENCS)					
370	245	31,47						
375	249	30,85	31,01 ± 0,40	375	420	269	259	2,71
380	243	30,71						
			Butylisothiocyanate (BNCS)					
370	271	35,73						
375	276	34,05	33,96 ± 1,81	375	419	270	260	2,60
381	267	32,11						
			Tert-butylisothiocyanate (*t*-BNCS)					
370	320	31,94						
375	324	32,73	32,30 ± 0,40	375	425	270	–	–
380	319	32,22						
			Dodécylisothiocyanate (DNCS)					
370	302	34,26						
375	309	33,54	33,98 ± 0,39	375	422	270	260	2,63
380	299	34,15						
			Allylisothiocyanate (ANCS)					
375	287	16,31						
380	301	15,04	15,45 ± 0,75	380	427	267	259	2,80
385	296	15,00						
			Cyclohexylisothiocyanate (CHNCS)					
370	344	42,07						
375	344	44,17	43,31 ± 1,10	373	424	271,5	259	2,63
380	340	43,68						

d'ordre supérieur ou d'un effet de solvant sur la bande de l'halogène complexé. L'alignement parfait des points expérimentaux sur les droites de régression de Nash (*fig.* 2) confirme la formation d'un complexe de stoechiométrie 1 : 1.

Les complexes RNCS-ICI sont instables, très rapidement il apparaît des modifications dans les spectres signalant l'existence d'ions polyhalogénés.

Étude ultraviolette. — En solution dans le tétrachlorure de carbone, les isothiocyanates ont une absorption d'intensité moyenne vers 260 nm (log $\varepsilon \simeq 2,7$). Le maximum des bandes de transfert de charge est déterminé en plaçant dans le faisceau de référence une solution de ICl de même concentration que celle de la solution de complexe, il ne reste plus qu'à

soustraire de cette courbe obtenue la courbe d'absorption du donneur. Les bandes de transfert de charge sont symétriques et présentent un maximum d'absorption dans la région 267-270 nm (*fig.* 3, tableau).

La stoechiométrie des complexes est déterminée par la méthode des variations continues de Job (3), appliquée à des longueurs d'onde voisines du maximum de la bande de transfert de charge :

$$A_{corr} = A_{obs} - \varepsilon_{RNCS}\,[RNCS] - \varepsilon_{ICI}\,[ICI],$$

où la longueur d'onde étudiée : A_{corr} est la densité optique corrigée du complexe; A_{obs} la densité optique lue du mélange RNCS-ICI; ε_{RNCS} et ε_{ICI} les coefficients d'extinction molaire de RNCS et d'ICI; [RNCS] et [ICI] les concentrations en RNCS et en ICI.

En portant pour chaque complexe les densités optiques corrigées en fonction des fractions molaires de ICI, on obtient une courbe dont le maximum est donné pour une égale concentration donneur-accepteur, ce qui indique la présence d'un complexe de stoechiométrie 1 : 1.

Discussion. Conclusion. — Les résultats confirment la formation d'un complexe de transfert de charge *n*-σ, de stœchiométrie 1 : 1 entre les isothiocyanates et le monochlorure d'iode. Les résultats sont en relation directe avec la nature du radical R. L'effet inductif donneur des groupes alkyles saturés augmente du méthyle au dodécyle. Le tert-BNCS montre une constante légèrement inférieure à celle du BNCS et voisine de celle de ENCS, ce phénomène étant dû à des effets stériques perturbant la formation du complexe. Le faible pouvoir donneur du radical allyle est dû à la conjugaison entre le doublet de l'azote et les électrons π de la double liaison. La forte valeur de K_c obtenue pour le cyclohexylisothiocyanate montre l'influence d'une chaîne cyclique. Le pouvoir donneur des radicaux étudiés est alors établi dans l'ordre suivant :

$$CH_2=CH-CH_2- < -CH_3 < -C_2H_5$$
$$\leq -C(CH_3)_3 < CH_3-(CH_2)_3- < CH_3-(CH_2)_{11}- < \text{C}_6\text{H}_{11}-NCS.$$

La comparaison des constantes de formation du butylisothiocyanate BNCS ($K_c = 33{,}96 \pm 1{,}81\ M^{-1}$) et du butylthiocyanate BSCN ($K_c = 8{,}4 \pm 0{,}4\ M^{-1}$) (4) montre que les isothiocyanates sont de plus forts donneurs que les thiocyanates organiques.

(*) Séance du 23 janvier 1978.

(1) E. Augdahl et P. Klaeboe, *Acta. Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 807.
(2) C. P. Nash, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 950.
(3) P. Job, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.
(4) C. Raby, M. Tixier, J. Buxeraud et J. Claude, *Bull. Soc. Pharm.*, Bordeaux, 1975, 114, p. 98.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques de Limoges,
2, rue du Docteur-Marcland, 87032 *Limoges Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de deux sections du système ternaire* Ag_2Se-PbSe-Ga_2Se_3. Note (*) de **François Mayet** et **Marc Roubin,** présentée par M. Paul Laffitte.

Dans le système ternaire Ag_2Se-PbSe-Ga_2Se_3, les diagrammes de phases $AgGaSe_2$-PbSe et Ag_9GaSe_6-PbSe ont été déterminés par analyse thermique différentielle et par diffraction X. Ces systèmes ne présentent qu'un eutectique.

In the ternary system Ag_2Se-PbSe-Ga_2Se_3, *the phase diagrams* $AgGaSe_2$-PbSe *and* Ag_9GaSe_6-PbSe *have been determined by differential thermal analysis and X-ray diffraction. These systems show only one eutectic.*

Après avoir mis en évidence un composé ternaire nouveau Ag_9GaSe_6 [2] dans le système binaire Ag_2Se-$AgGaSe_2$, nous avons été amenés à étudier deux coupes dans le système ternaire Ag_2Se-PbSe-Ga_2Se_3.

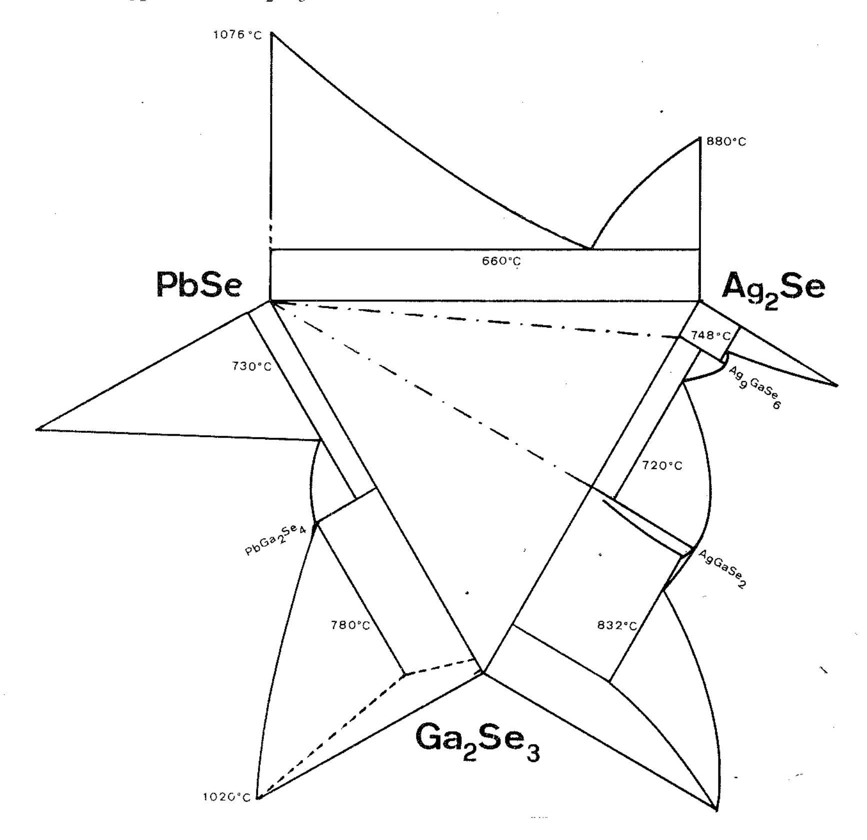


Fig. 1. — Triangulation du système Ag_2Se-PbSe — Ga_2Se_3.

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES. — La triangulation du système Ag_2Se-PbSe-Ga_2Se_3 est représentée sur la figure 1.

1. *Système* Ag_2Se-Ga_2Se_3. — Ce système a été étudié par différents auteurs. Palatnik et Belova ([1]) ont construit un diagramme de phases ne faisant apparaître qu'un seul composé défini $AgGaSe_2$ à fusion congruente. Nous avons repris l'étude de la partie du diagramme comprise entre Ag_2Se et $AgGaSe_2$ ([2]) et nous avons mis en évidence une combinaison nouvelle Ag_9GaSe_6 qui fond de façon congruente. Plus récemment, Mikkelsen ([3]) a repris l'étude complète du système. L'existence de la phase nouvelle Ag_9GaSe_6 est confirmée par cet auteur et la partie du diagramme comprise entre $AgGaSe_2$ et Ga_2Se_3 est simplifiée par rapport à celle décrite par Palatnik et Belova puisqu'il n'existe plus que deux domaines de solutions solides.

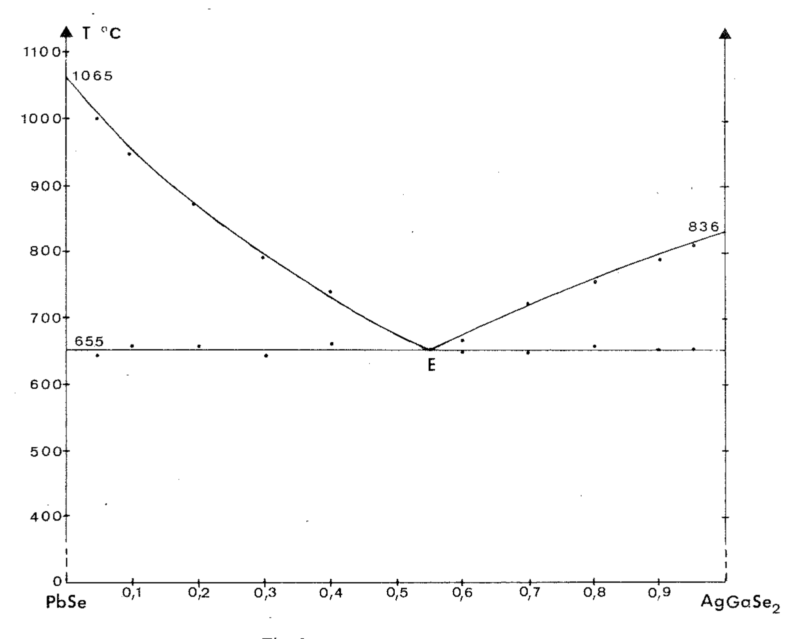


Fig. 2. — Section PbSe-$AgGaSe_2$.

2. *Système* PbSe-Ga_2Se_3. — Le diagramme de phases de ce système établi par Flahaut et coll. [([4]), ([5])] ne fait intervenir qu'un seul composé défini, $PbGa_2Se_4$ subissant une décomposition peritectique à 781°C.

3. *Système* Ag_2Se-PbSe. — C'est un système simple qui présente un eutectique de composition 25 mole p. cent de PbSe ([6]).

TECHNIQUES D'ÉTUDE. — Les composés de départ Ag_9GaSe_6 et $AgGaSe_2$ sont préparés par union directe des éléments très purs (99,999 p. cent) en ampoule de silice scellée sous vide. Le séléniure de plomb PbSe est élaboré par action du séléniure d'hydrogène sur l'oxyde PbO à 800°C selon une technique utilisée au laboratoire ([7]). Les différents mélanges en proportions convenables sont ensuite mis en ampoule scellée sous vide, chauffés au-dessus de leur point de fusion pendant 5 h et recuits à 550°C pendant une quarantaine d'heures.

Les phases ont été identifiées par analyse radiocristallographique à l'aide d'une chambre de diffraction Guinier de Wolff avec le rayonnement CuK_α. Les diagrammes de phases ont été construits par analyse thermique différentielle à l'aide d'un micro-analyseur « Setaram ».

Les échantillons de 20 à 25 mg sont placés en ampoules de silice de forme et de dimensions appropriées scellées sous vide. La vitesse d'échauffement est de 25°C/mn. Les produits ont été étudiés à l'échauffement et au refroidissement.

DIAGRAMMES DE PHASES. — Les compositions sont exprimées par le rapport des concentrations molaires

$$f = \frac{Ag_9GaSe_6}{Ag_9GaSe_6 + PbSe} \quad \text{et} \quad f = \frac{AgGaSe_2}{AgGaSe_2 + PbSe},$$

pour les systèmes Ag_9GaSe_6-PbSe et $AgGaSe_2$-PbSe respectivement.

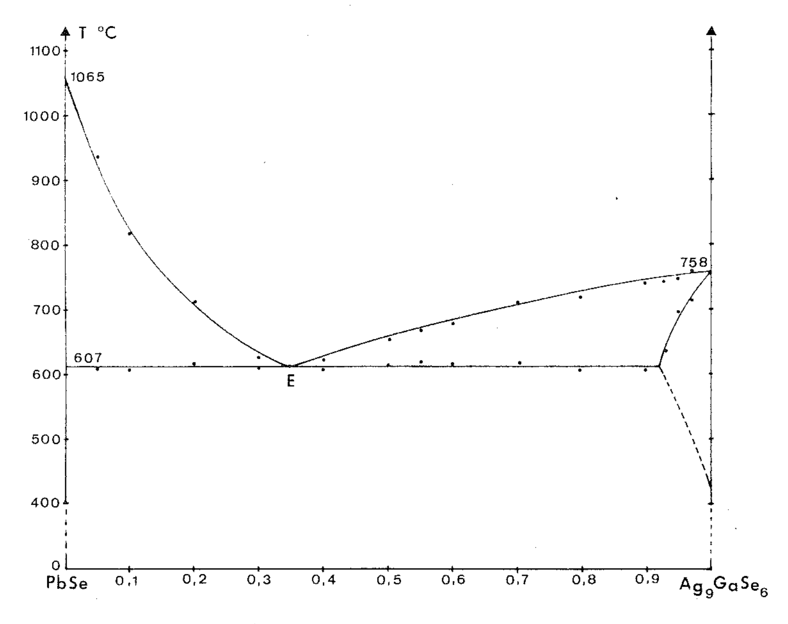


Fig. 3. — Section PbSe-Ag_9GaSe_6.

1. *Section* $AgGaSe_2$-PbSe. — Cette section est représentée sur la figure 2. Le diagramme de phases ne montre qu'un simple eutectique situé à une composition $f=0{,}55$ et fondant à 655°C. Les diffractogrammes de poudre ne révèlent que les raies des composés PbSe et $AgGaSe_2$ sans variation des paramètres cristallins, il n'y a pas de miscibilité partielle à l'état solide au voisinage des deux composés extrêmes.

2. *Section* Ag_9GaSe_6-PbSe. — Le diagramme de phases représenté sur la figure 3 ne montre aussi qu'un seul eutectique situé à la composition $f=0{,}35$ fondant à 607°C. L'analyse thermique différentielle nous a permis de mettre en évidence la présence d'une solution solide dans le domaine riche en Ag_9GaSe_6 avec une courbe de démixtion à l'état solide qui se rapproche rapidement du composé extrême. L'examen par diffraction X des phases à la température ambiante ne montre pas de variation du paramètre cristallin.

(*) Séance du 9 janvier 1978.

(1) S. PALATNIK et E. K. BELOVA, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mater*, 3, 1967, p. 2194.

(2) J. P. DELOUME et M. ROUBIN, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 747.

(3) J. C. MIKKELSEN, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 497.

(4) R. EHOLIE, J. KAMSU KOM et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 268, *série C*, 1969, *p.* 700.

(5) R. EHOLIE et J. FLAHAUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1245.

(6) A. V. NOVOSELOVA, Z. G. SHLIEFMAN, V. P. ZLOMANOV et R. K. SLOMA, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mater*, 3, 1967, p. 1143.

(7) J. DESCOS et J. M. PĂRIS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 706.

Laboratoire de Chimie minérale III,
Université Claude-Bernard, Lyon-I, 43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Dispersions de tantale métallique et de carbure de tantale dans le graphite.* Note (*) de **René Vangelisti** et **Albert Herold,** transmise par M. Jean Barriol.

La réduction des composés d'insertion du pentachlorure de tantale dans le graphite par le potassium liquide donne naissance à des particules métalliques de quelques centaines d'angströms, dispersées dans la phase carbonée; un traitement thermique vers 700-900°C entraîne une carburation du métal plus marquée pour les graphites artificiels que pour les graphites naturels et accompagnée d'une diminution de taille des particules (passage de 300-600 à 100 Å environ).

Reduction of graphite-tantalum pentachloride intercalation compounds by liquid potassium gives rise to metallic particles of a few hundred angströms in diameter, dispersed in the carbon phase. Heat treatment in the neighbourhood of 700-900°C provokes a more marked carburization of the metal for artificial graphites than for natural graphites and is accompanied by a decrease in particle size (from three to six hundred angströms down to approximately one hundred).

La réduction par voie chimique et électrochimique des halogénures métalliques dans le graphite conduit généralement à des matériaux carbonés contenant une phase métallique dispersée [([1]) à ([5])]. Comme nous l'avons montré dans le cas de l'or, les particules métalliques sont d'autant plus fines que les cristallites de carbone sont petites. Des particules de très faibles dimensions ont été obtenues par réduction de composés d'insertion formés à partir de fibres provenant de polyacrylonitrile (fibres AG de la société « Le Carbone Lorraine ») ([5]).

Nos essais sur l'insertion du pentachlorure de tantale dans les graphites artificiels ont conduit au même composé limite $C_{25}TaCl_5$ que dans le cas des graphites naturels : il s'agit d'un composé appartenant au 2e stade, de période d'identité égale à 12,70 Å ([6]).

Par contre, l'insertion du pentahalogénure n'a pu être obtenue dans les fibres de type AG, malgré la diversité des essais effectués.

La réduction du pentachlorure de tantale inséré ne peut être réalisée par l'hydrogène qui est le réducteur le plus « propre » mais dont l'emploi exige une température à laquelle les composés d'insertion seraient dissociés.

Les meilleurs résultats ont été observés par action de potassium liquide vers 250°C sur les composés $C_{25}TaCl_5$. Le produit brun-jaune, alors obtenu, libère, sous vide dynamique vers 350-400°C, le potassium en excès. Un long recuit sous vide (750-900°C) est nécessaire pour chasser le chlorure alcalin formé. A l'ouverture des tubes, les poudres ne paraissent ni contaminées, ni agglomérées et sont totalement inertes à l'air ambiant.

L'étude radiocristallographique effectuée au goniomètre à compteur a permis d'identifier dans ces produits de réduction les différentes phases en présence et de déterminer selon la méthode de Scherrer les dimensions moyennes des particules de métal. Tous les résultats ont été rassemblés dans le tableau.

Les dimensions moyennes des particules de tantale sont comprises entre 300 et 600 Å. Dans le cas de l'or, les produits de composition semblable $C_{25}AuCl_3$ permettent d'atteindre des dimensions légèrement supérieures comprises entre 600 et 1 000 Å : pour les produits plus riches, voisins de $C_{12}AuCl_3$, cette différence s'accentue pour atteindre des diamètres moyens de particules compris entre 1 700 et 2 300 Å.

La carburation du métal lourd qui paraît toujours plus complète dans les graphites artificiels, s'effectue à des températures très inférieures (750-900°C) à celles que l'on doit atteindre (1 200-1 400°C) lors du chauffage sous courant d'hydrogène d'un mélange des poudres comprimées. La dimension des particules (en moyenne comprises entre 300 et 600 Å) et le contact plus étroit entre les deux phases sont probablement à l'origine de ce phénomène.

TABLEAU

	Température de recuit sous vide dynamique pendant 5 h (°C)	Identification des phases par les réflexions X observées	Intensité des réflexions X	Présence de tantale métallique	Dimensions moyennes des particules (Å)
Graphite artificiel 8 418 ([a]) (∅ < 10 μ)............	750	– graphite – Ta – TaC + Ta_2C – KCl	Forte Moyenne Faible Très faible	Oui	490
	900	– graphite – TaC	Forte Forte	Non	100
Graphite naturel de Ceylan (∅ < 20 μ)............	750	– graphite – Ta – TaC + Ta_2C + autres réflexions non identifiées	Très forte Moyenne Faible Très faible	Oui	340
	900	– graphite – Ta – TaC + Ta_2C	Forte Faible Faible	Oui	590

([a]) Poudre de graphite artificiel préparé à partir de cokes à aiguilles (Le Carbone Lorraine).

Dans les produits entièrement carburés, les amas de carbure peuvent atteindre des dimensions moyennes voisines de 100 Å. Il est probable que lors du chauffage à haute température du carbone diffuse à l'intérieur des agrégats métalliques de tantale pour les fractionner.

On peut espérer des teneurs importantes en tantale (métal et carbure) dans les produits de réduction par le potassium : pour le composé limite $C_{25}TaCl_5$, le rapport pondéral Ta/C est proche de 60 %. Une analyse gravimétrique de l'oxyde Ta_2O_5 obtenu à 1 000°C par grillage sous courant d'oxygène du produit $C_{47}TaCl_5$ préalablement traité au potassium a révélé une teneur en tantale (Ta/C $\simeq$ 24 %) égale au 3/4 de la valeur théorique (32 %). Les opérations d'insertion et de réduction pourraient être répétées pour obtenir des teneurs plus élevées.

CONCLUSION. — L'action du potassium liquide sur des halogénures métalliques insérés dans le graphite permet de préparer des matériaux d'inclusion contenant des fines dispersions métalliques parfois impossibles à obtenir par d'autres moyens de réduction : ces matériaux suscitent un intérêt croissant notamment dans le domaine de la catalyse hétérogène ([7]).

(*) Séance du 19 décembre 1977.

([1]) W. RÜDORFF, H. SCHULZ et O. RÜBISCH, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 282, 1955, p. 232.
([2]) H. KLOTZ et A. SCHNEIDER, *Naturwiss*, 49, 1962, p. 448.
([3]) R. GROSS, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Nancy, 1962.
([4]) N. NOVIKOV et coll., *Zhurmal. Struk. Khi.*, 12, n° 3, 1971, p. 486.
([5]) R. VANGELISTI et A. HEROLD, 1[re] *Conférence internationale sur le carbone*, La Napoule, mai 1977 (*Mat. Sc. Engineer.*, 31, 1977, p. 67-72).
([6]) J. MELIN, *Thèse de Doctorat d'État*, Nancy, 1976.
([7]) K. TAMARU et coll., *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, n° 3, 1972, p. 176.

Laboratoire de Chimie du Solide, associée au C.N.R.S. n° 158,
Service de Chimie appliquée, Case officielle n° 140, 54037 *Nancy Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques alkyl-2 cyclopentène-2 ones fonctionnalisées sur la chaîne latérale.* Note (*) de **Michel Lagrenée** et **André Benattar,** présentée par M. Henri Normant.

L'(α-tétrahydropyrannyl)-2 cyclopentanone réagit avec les acides minéraux et fournit, après coupure de l'hétérocycle et isomérisation, l'(hydroxy-5 pentyl)-2 cyclopentène-2 one et les (halogéno-5 pentyl)-2 cyclopentène-2 ones. Une nouvelle méthode de substitution du groupe hydroxyle par l'ion Br^- a été mise au point.

(2-tetrahydropyranyl)-2-cyclopentanone reacts with inorganic acids to yield, after cleavage of the heterocycle C—O *bond and isomerisation, the* 1-(5'-*hydroxypentyl*)-5-*oxocyclopentene and the corresponding halo derivative. A new way of substitution of the hydroxyl group by* Br^- *has been improved.*

L'(α-tétrahydropyrannyl)-2 cyclopentanone **2**, préparée selon [1] par condensation de l'α-diméthylaminotétrahydropyranne **1** *a* ou par action de l'α-hydroxytétrahydropyranne **1** *b* sur la cyclopentanone, est un intermédiaire de synthèse permettant l'accès à une série de cyclopenténones (schéma 1).

1 + cyclopentanone → **2** —HX→ **3**

1 *a* : A = $N(CH_3)_2$
1 *b* : A = OH

3 *a* : X = OH
3 *b* : X = Cl
3 *c* : X = Br

Ce composé est un éther-oxyde γ-cétonique; cette structure particulière explique la facilité et la sélectivité de la coupure de la liaison carbone-oxygène de l'hétérocycle lorsqu'il est mis en réaction avec les chlorures d'acyles [2]. L'action des acides minéraux fournit, selon un mécanisme analogue, les (hydroxy-5 pentylidène)-2 cyclopentanones. Ces produits ne sont pas isolables. Une réaction d'hétérocyclisation restitue la cétone **2** [3]; d'autre part, dans un travail précédent [3], l'un de nous a montré que les alkylidènes-2 cyclopentanones sous forme *cis* ne sont pas isolées et se transforment en produits possédant une double liaison endocyclique. En milieu acide, les formes *cis* et *trans* des cétones α-éthyléniques sont en équilibre; celui-ci sera déplacé, dans le cas des alkylidènes-2 cyclopentanones, vers la formation des alkyl-2 cyclopentène-2 ones, thermodynamiquement plus stables (schéma 2). Cette réaction d'isomérisation est connue [[4], [5]]; nous l'avons utilisée pour obtenir les (hydroxy-5 pentyl)-2 et (halogéno-5 pentyl)-2 cyclopentène-2 ones **3** en faisant réagir le précurseur **2** avec les acides halohydriques dans des conditions expérimentales parfois inédites.

Le composé **3** *a* est obtenu en faisant réagir **2** selon [5]. Dans ces conditions, nous observons simultanément la réaction d'ouverture du cycle tétrahydropyrannique et l'isomérisation exo-endo décrite schéma 2. Il y a également formation du dérivé chloré **3** *b* résultant de la substitution du groupement hydroxyle par Cl^-.

L'alcool **3** *a* est transformé en dérivé halogéné par chauffage de sa solution toluénique en présence de l'acide halohydrique correspondant. Les meilleurs résultats ont été obtenus par utilisation de l'acide bromhydrique commercial. L'utilisation de ces conditions expéri-

mentales permet l'obtention directe de **3** *b* et **3** *c* à partir de **2.** L'acide bromhydrique est encore dans ce cas le meilleur réactif. En effet, ces réactions, effectuées avec HCl ou HI, fournissent respectivement les produits chlorés ou iodés, avec de faibles rendements. La purification du produit obtenu avec l'acide iodhydrique est en outre difficile et nécessite l'utilisation de la chromatographie préparative.

Les cyclopenténones fonctionnalisées résultant de ces réactions constituent des synthons intéressants; en particulier, elles peuvent fournir des structures voisines de celle de l'acide prostanoïque, permettant ainsi l'accès à des composés analogues des prostaglandines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les taux d'avancement des réactions décrites ci-après ont été déterminés par CPV avec une colonne de 2 m garnie de « SE 30 » à 5 % sur « Chromosorb W » 80-100 mesh.

(*α-tétrahydropyrannyl*)-2 *cyclopentanone* **2.** — A une solution aqueuse d'α-hydroxytétrahydropyranne préparée selon [6] avec 1,5 mole (126 g) de Δ-2 dihydropyranne, on ajoute 400 cm³ de NaOH 0,5 N et 200 cm³ de cyclopentanone. Le milieu réactionnel est agité pendant 5 h puis neutralisé avec HCl 3 N. La phase aqueuse est saturée avec NaCl puis, après décantation, les produits organiques sont recueillis, séchés sur $MgSO_4$ anhydre et distillés sous pression réduite. Rdt 47 %; $É_{11}$ 117°; n_D^{23} 1,479 5.

Infrarouge (liquide pur) ν (cm⁻¹) : 1 735 (C=O); 1 090, 1 050 et 1 025 (C—O—C).

RMN (CCl_4, δ.10⁶/TMS) : 1,1 à 2,3 (m, 13 H); 3,1 à 4,1 (m, 3 H, CH_2—O—CH).

(*Hydroxy*-5 *pentyl*)-2 *cyclopentène*-2 *one*, **3** *a*. — Un mélange de 35 g de **2**, 350 cm³ de butanol-1 et 35 cm³ d'HCl concentré commercial est chauffé à reflux. Le taux d'avancement de la réaction est de 90 % après 2 h 15 mn de chauffage. Après élimination du butanol, le milieu réactionnel est lavé avec une solution aqueuse de K_2CO_3 à 10 %. Les produits organiques sont extraits à l'éther, séchés sur $MgSO_4$ anhydre puis distillés sous pression réduite. Rdt 56 %; $É_{10}$ 172-174°; n^{23} 1,497 8.

Infrarouge (liquide pur) ν (cm⁻¹) : 3 340 (O—H); 1 685 (C=O); 1 625 (C=C).

RMN (CCl_4, δ.10⁶/TMS) : 1,4 (m, 6 H, —CH_2—); 2 à 2,9 (m, 6 H, CH_2—C=C et CH_2—C=O); 3,45 (t, 2 H, O—CH_2, J 6 Hz); 3,85 (s, 1 H, H—O); 7,15 (m, 1 H, =C—H).

Lorsque le reflux est maintenu pendant environ 6 h, il y a formation d'un produit ayant un temps de rétention en CPV inférieur à celui de **3** *a*. Il est isolé par distillation avec une colonne à bande tournante : il s'agit du (chloro-5 pentyl)-2 cyclopentène-2 one, **3** *b*.

$É_2$ 135-136°; n_D^{23} 1,496 0.

Infrarouge (liquide pur) ν (cm^{-1}) : 1 700 (C=O); 1 630 (C=C).

RMN (CCl_4, δ.10^6/TMS) : 1,3 à 2,8 (m, 12 H); 3,45 (t, 2 H, Cl—CH_2, J 6Hz) 7,15 (m, 1 H, =C—H).

(Bromo-5 pentyl)-2 cyclopentène-2 one, **3** *c*. — Deux modes opératoires sont utilisés.

Un mélange de 24 g (0,14 mole) de **3** *a* et de 130 cm^3 de toluène est chauffé à reflux en présence de 50 cm^3 d'une solution aqueuse de HBr à 48 %; la réaction dure 35 mn. La phase aqueuse est décantée puis la phase organique est lavée avec une solution de K_2CO_3 à 10 %. Le produit obtenu est distillé sous pression réduite après avoir éliminé le toluène. Rdt 66 %.

Un mélange de 50 g de **2**, 300 cm^3 de toluène et 100 cm^3 de HBr à 48 % est chauffé à reflux pendant 3 h 30 mn. La suite des opérations est la même que précédemment. Rdt 60 %; $É_{10}$ 163°; n_D^{23} 1,5158.

Infrarouge (liquide pur) ν (cm^{-1}) : 1 700 (C=O); 1 630 (C=C).

RMN (CCl_4, δ.10^6/TMS) : 1,3 à 2,8 (m, 12 H); 3,35 (triplet, 2 H, Br—CH_2, J = 6 Hz); 7,15 (m, 1H, =C—H).

(*) Séance du 23 janvier 1978.

(1) M. Lagrenée, *Thèse Sciences*, Lille, 1975.
(2) M. Lagrenée et C. Glacet, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 1157.
(3) M. Lagrenée (à paraître).
(4) J.-M. Conia et P. Amice, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3327.
(5) M. P. L. Caton, E. C. J. Coffee, T. Parker et G. L. Watkins, *Synthetic comm.*, 4, 1974, p. 303.
(6) R. Paul, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1652; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1933, p. 1489.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par relaxation de la biréfringence électrique des agrégats inverses di-2-éthylhexylsulfosuccinate de sodium-hydrocarbures-eau en présence ou non de sels.* Note (*) de **Jean-Louis Déjardin, Régis Marrony, Jean-Marie Couret, Jacques Rouvière** et **Roland Bergé,** présentée par M. Pierre Rouard.

Nous présentons une méthode de mesure des temps de relaxation de la biréfringence électrique de systèmes ternaires (AOT-hydrocarbures-H_2O) : elle permet la mise en évidence des formes des micelles inverses présentes dans ces systèmes.

A new method of electrical birefringence relaxation time of the AOT-hydrocarbon-water ternary systems is presented; thus the form of reversed micelles is detected.

Le di-2-éthylhexylsulfosuccinate de sodium (AOT) très soluble dans de nombreux solvants organiques [(1), (2)] tels que les hydrocarbures donne par addition d'eau une vaste phase L_2, domaine des micelles inverses; de nombreux auteurs [(1), (3), (4)], ont signalé différents types d'hydratation : les premières molécules d'eau apparaissent fortement liées au cation du détergent, ensuite l'eau reprend les propriétés spécifiques d'une eau pure.

Notre travail a porté sur l'étude des micelles inverses formées dans les systèmes ternaires AOT-*n*-heptane (ou *n*-décane)-eau par relaxation de la biréfringence électrique de Kerr (BEK); nos résultats viennent compléter ceux obtenus par deux autres techniques : viscosité, autodiffusion (5).

TEMPS DE RELAXATION DE LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE. *Principe des mesures.* — Lorsqu'une solution de macromolécules ou de microparticules est soumise à l'action d'un champ électrique, elle acquiert des propriétés optiques analogues à celles d'un cristal uniaxe de biréfringence Δn. Si ce champ électrique est délivré sous la forme d'une impulsion rectangulaire, la disparition de la biréfringence électrique, après coupure brutale du champ,

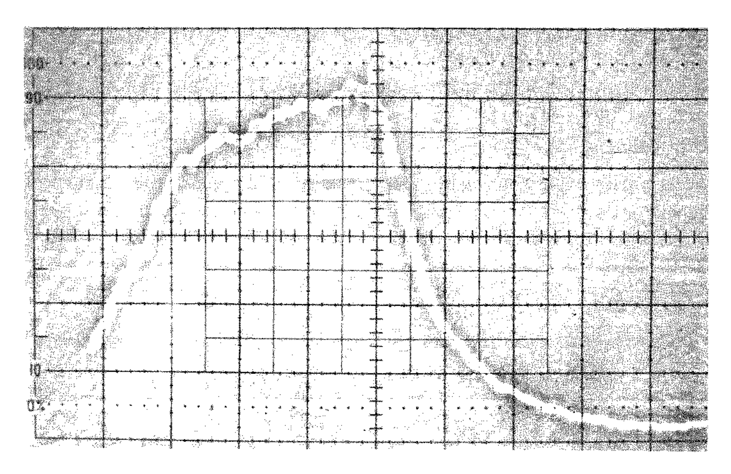


Photo 1. — Oscillogramme de relaxation de biréfringence électrique du système AOT-*n*-décane-eau ($n=4$; $t=25°C$; vitesse de balayage : 500 ns/carreau; amplitude : 0,2 V/carreau).

suit en général une loi exponentielle de la forme (*photo* 1) :

$$\Delta n\, t) = \Delta n_0\, e^{-t/\tau},$$

τ, temps de relaxation de la biréfringence électrique, est inversement proportionnel à la constante de diffusion de rotation de la macromolécule [([6]), ([9])].

Le principe de la mesure est classique : une cellule de Kerr, placée entre analyseur et polariseur croisés, est éclairée par un faisceau laser; un générateur d'impulsions THT provoque la biréfringence électrique qui est détectée par un tube photomultiplicateur

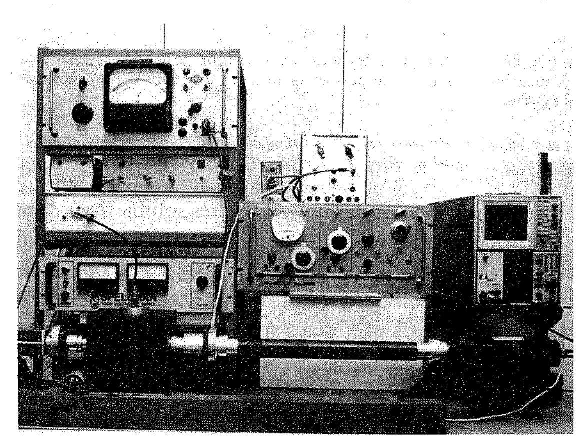


Photo 2. — Vue générale du montage de relaxation de biréfringence électrique.

d'électrons et visualisée sur l'écran d'un oscilloscope à mémoire (*photo* 2). La valeur du temps de relaxation est obtenue en extrayant le signal du bruit de fond ([10]) grâce à une exploitation statistique sur ordinateur des courbes mémorisées sur l'oscilloscope. Notre montage permet de mesurer des τ compris entre 10 ns et 10 μs avec des hauteurs d'impulsions variables entre 1 000 et 8 000 V.

RÉSULTATS. — Les mesures des temps de relaxation de la biréfringence électrique ont été menées dans les conditions suivantes :

— température, 20 et 25°C pour le décane; 20°C pour l'heptane et pour le système AOT-décane-H_2O, NaCl (0,2 M/l);

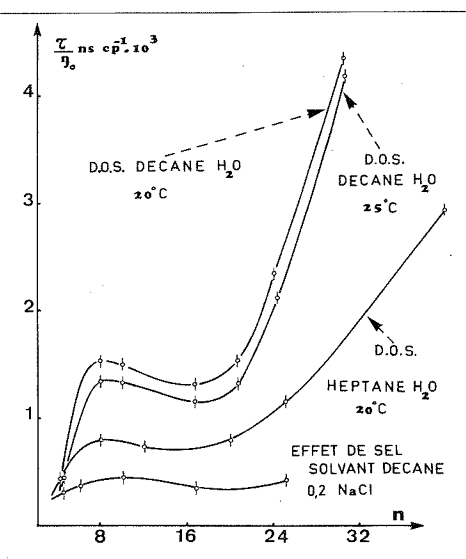
— concentration, $c = 0{,}41$ M . l^{-1}.

Nous avons constaté que l'augmentation du champ électrique appliqué à la cellule de Kerr jusqu'à une valeur de 8 . 10^6 V/m ne modifie pas, pour une concentration donnée, le temps de relaxation.

TABLEAU I

Variations de τ/η_0 *en fonction de n*
dans le cas des solutions ternaires AOT-*n-décane-eau* (η_0, viscosité du solvant).

Solvant	Décane				
n-H_2O/AOT	4,32	7,83	16,7	20,6	30,6
τ (ns) ($t = 20$°C)	500	1 400	1 200	1 400	4 000
τ (ns) ($t = 25$°C)	380	1 150	980	1 130	3 600
τ/η_0 ns . cp^{-1}) ($t = 20$°C)	543,5	1 521,7	1 304,4	1 521,7	4 347,8
τ/η_0 (ns . cp^{-1}) ($t = 25$°C)	444,8	1 346,1	1 147,1	1 322,7	4 214



Évolution du quotient τ/η_0 en fonction de *n* pour les systèmes ternaires AOT-*n*-décane-eau (○), AOT-*n*-heptane-eau (△) et le système quaternaire AOT-*n*-décane-eau-chlorure de sodium (+).

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les tableaux I, II et III. L'allure des courbes $\tau/\eta_0 = f(n)$ est identique à celle des courbes de viscosité relative [5] à la fois pour les systèmes ternaires AOT-*n*-décane (ou *n*-heptane)-eau et pour le système quaternaire AOT-*n*-décane-eau-NaCl [5] : le temps de relaxation croît avec *n* jusqu'à $n=8$, puis il semble constant jusqu'à $n=20$, valeur au-delà de laquelle il croît à nouveau (*fig.*). Il faut toutefois remarquer que la présence de sel abaisse notablement le temps de relaxation.

TABLEAU II

Variations de τ/η_0 *en fonction de n*
dans le cas des solutions ternaires AOT-*n-heptane-eau* (η_0, viscosité du solvant).

Solvant	Heptane				
n-H_2O/AOT	4,01	8,08	12,03	20,02	40,0
τ (ns) $t=20°C$	180	330	330	320	1 200
τ/η_0 (ns . cp^{-1})	440,1	806,9	733,5	782,4	2 934

TABLEAU III

Variations de τ/η_0 *en fonction de n*
dans le cas des solutions quaternaires AOT-*n-décane-eau*-NaCl (η_0, viscosité du solvant).

Solvant	Décane				
n-H_2O/AOT+NaCl	4,4	6,0	10,5	17,4	25,2
τ (ns) ($t=20°C$)	275	350	410	310	400
τ/η_0 (ns . cp^{-1})	298,9	380,4	445,6	336,9	434,8

Enfin, nous avons trouvé que la diminution de la concentration *c* en AOT avait pour effet d'abaisser le temps de relaxation et que ce dernier tendait vers une valeur limite τ_1 pour $c<0{,}05\,M.l^{-1}$ (dans ce domaine, τ est alors indépendant de *n*).

Dans l'hypothèse où les micelles sont assimilables à de petits ellipsoïdes de révolution allongés ou aplatis, les mesures des temps de relaxation permettent de calculer le rapport des axes des micelles; cependant, tout calcul des dimensions hydrodynamiques doit tenir compte de l'influence de la concentration en AOT sur les interactions entre micelles.

Cette étude fera l'objet d'un prochain travail.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

(1) P. Ekwall, L. Mandell et K. Fontell, *J. Colloïd Interface. Sc.*, 33, 1970, p. 2216.

(2) J. B. Peri, *J. Colloïd Interface Sc.*, 29, 1969, p. 8.

(3) M. B. Mathews et E. Hirschorn, *J. Colloïd Interface Sc.*, 8, 1953, p. 86.

(4) A. Kitahara, K. Watanabe, K. Kon-No et T. Ishikawa, *J. Colloïd Interface Sc.* 29, 1969, p. 1.

(5) J. Rouvière, J. M. Couret, Marrony et J. L. Déjardin, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 5.

(6) H. Benoit, *Thèse*, Strasbourg, 1951.

(7) C. T. Okonski et Haltner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3604.

(8) R. Marrony, C. Délseny, J. L. Déjardin et S. Brunet, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 789.

(9) J. L. Déjardin, R. Marrony, A. Andrieux et J. Rabinovitch, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 99.

(10) L. Kaiser, J. L. Déjardin, S. Brunet, R. Marrony et M. Fournier, *Third European Electro-Optics Conference*, Genève, Suisse, octobre 1976.

J.-L. D., R. M.. et R. B. : *Département de Physique statistique et de Rhéologie, Centre universitaire de Perpignan, avenue de Villeneuve*, 66025 *Perpignan;*

J.-M. C. et J. R. : *Laboratoire des Interactions moléculaires, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon*, 34060 *Montpellier Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique à* 298 K *de la réaction* $Cl+HO_2$. Note (*) de **Gilles Poulet, Georges Le Bras, Gérard Laverdet** et **Jean Combourieu,** présentée par M. Paul Laffitte.

La constante de vitesse de la réaction des atomes Cl avec les radicaux HO_2 a été déterminée à T = 298 K par la technique du réacteur à écoulement et à décharge couplé à un spectromètre de masse

$$k_2=(6,6\pm 2,6).10^{-11}\ cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}.$$

Cette réaction pourrait avoir dans la stratosphère une vitesse comparable à celle de la réaction $Cl+CH_4$ considérée jusqu'à présent comme la source principale de piégeage des atomes Cl.

The rate constant for the reaction of Cl *atoms with* HO_2 *radicals has been determined at* T = 298 K *by the discharge flow-mass spectrometric technique*

$$k_2=(6.6\pm 2.6)\times 10^{-11}\ cm^3.molecule^{-1}.sec^{-1}.$$

The rate of this reaction in the stratosphere could be comparable with the rate of $Cl+CH_4$ *reaction, which has been considered up to now as the main source of trapping* Cl *atoms.*

La réaction des atomes Cl avec les radicaux HO_2 a été étudiée dans le but de déterminer l'importance de cette réaction dans les mécanismes chimiques de la stratosphère qui régissent en particulier les concentrations d'ozone. En effet les atomes Cl, d'origine naturelle ou industrielle (produits par décomposition photolytique des « fréons » par exemple) sont susceptibles de réduire la couche d'ozone stratosphérique suivant le cycle rapide

$$Cl+O_3 \rightarrow ClO+O_2,$$
$$ClO+O \rightarrow Cl+O_2.$$

Ce cycle où Cl joue le rôle de catalyseur peut être partiellement interrompu par le piégeage de Cl par des espèces hydrogénées présentes dans la stratosphère. Jusqu'à présent il est considéré que le piège stratosphérique principal des atomes Cl est le méthane, par la réaction $Cl+CH_4 \rightarrow CH_3+HCl$. Les vitesses des réactions de piégeage étant liées non seulement aux constantes de vitesse mais aussi aux concentrations stratosphériques des espèces concernées, des prévisions basées sur des calculs théoriques à partir de modèles photochimiques ont fait apparaître que la réaction $Cl+HO_2$ pouvait également constituer un piège important pour les atomes Cl [(1), (2)].

L'étude cinétique, à la température ambiante, de cette dernière réaction a été effectuée au moyen de la technique du réacteur à écoulement et à décharge antérieurement décrite (3). La réaction a été étudiée dans ce système en tant qu'étape secondaire de la réaction des atomes Cl avec H_2O_2 :

$$(1)\quad Cl+H_2O_2 \rightarrow HCl+HO_2,\qquad \Delta H^0_{298}=-13,4\ kcal/mole,$$
$$(2)\quad Cl+HO_2 \rightarrow HCl+O_2 \qquad\qquad =-55,9\ kcal/mole.$$

Les atomes de chlore sont produits par décharge microonde (2 450 MHz) dans le chlore moléculaire dilué par de l'hélium. Le peroxyde d'hydrogène haute concentration du commerce (96 p. cent) prélevé dans une ampoule préalablement conditionnée, était concentré par pompage prolongé, puis introduit à l'état gazeux dans un ballon de stockage placé dans une étuve (maintenue à une température fixe comprise entre 70 et 80°C pour obtenir une pression suffisante en H_2O_2). Le peroxyde d'hydrogène contenu dans ce ballon était dilué par de l'argon, le mélange ainsi obtenu servant de référence pour l'étalonnage de la

sensibilité du spectromètre de masse pour H_2O_2. Pour la cinétique proprement dite, où le débit de H_2O_2 devait être stable pendant un temps assez long, H_2O_2 était débité à partir d'un saturateur placé dans l'étuve et traversé par un débit connu d'argon. H_2O_2 était introduit dans le réacteur par le tube central mobile suivant l'axe. La pression dans le réacteur est mesurée par une jauge de MacLeod de haute précision. L'analyse des réactifs et des produits, aussi bien des molécules que des atomes ou des radicaux libres, est effectuée par le spectromètre de masse quadripolaire. Le prélèvement des espèces dans le réacteur se fait par un système de faisceau moléculaire qui peut être modulé. Cette modulation permet de faire une détection par comptage d'ions en phase à partir d'un channeltron utilisé comme multiplicateur d'électrons. Les espèces atomiques ou radicalaires et notamment HO_2 sont ainsi détectées en utilisant un potentiel faible des électrons ionisants (voisin de 20 V). Afin de connaître la concentration absolue des atomes de chlore dans le réacteur, un dosage chimique est effectué par la réaction de Cl avec NOCl, réactif de titrage introduit à la place de H_2O_2.

Avant d'entreprendre l'étude cinétique une prévision des conditions expérimentales a été faite à partir de la résolution des équations régissant le système réactionnel étudié

(1) $$Cl + H_2O_2 \rightarrow HCl + HO_2, \quad k_1,$$

(2) $$Cl + HO_2 \rightarrow HCl + O_2, \quad k_2.$$

Le calcul est fait à partir des équations de vitesse de réaction de H_2O_2 et de HO_2 entre lesquelles on élimine le temps comme variable indépendante.

Compte tenu de ce que Cl est en excès suffisant par rapport à H_2O_2 on a

$$(H_2O_2) = (H_2O_2)_0 \exp(-k_1 (Cl)\, t),$$

et on aboutit à l'expression suivante :

$$(HO_2) = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (H_2O_2) \{ 1 - \exp[(k_1 - k_2)(Cl)\, t] \}.$$

Avec les conditions suivantes, qui constituent des approximations vérifiées *a posteriori* : $k_2 \gg k_1$, et $(Cl)\, t \gg 1/k_2$, l'équation se réduit à

$$\frac{(H_2O_2)}{(HO_2)} \# \frac{k_2}{k_1}.$$

La mesure du rapport des concentrations $(H_2O_2)/(HO_2)$, et la vérification de la constance de ce rapport pour un temps de réaction suffisant, permettent donc d'atteindre la valeur de k_2/k_1. La constante de vitesse k_1 ayant été déterminée dans une étude antérieure ([4]), la valeur de k_2 sera ainsi mesurable.

Les conditions expérimentales des essais cinétiques effectués ont été les suivantes :
pression dans le réacteur = 0,24 à 0,36 Torr;
vitesse d'écoulement des gaz = 16 à 25 m/s;
temps de réaction = 0 à 10^{-2} s ;

$$1{,}2 \, . \, 10^{13} < (H_2O_2)_0 < 4{,}2 \, . \, 10^{14} \text{ molécules} \, . \, cm^{-3},$$
$$3{,}1 \, . \, 10^{14} < (Cl)_0 < 1{,}1 \, . \, 10^{15} \text{ atomes} \, . \, cm^{-3}.$$

Le rapport $(H_2O_2)/(HO_2)$ a été trouvé constant dans le domaine de temps : $2 - 7 \, . \, 10^{-3}$ s.

Pour chaque expérience il a été vérifié que (Cl) $t \gg 1/k_2$ dans cet intervalle de temps. Le chlore atomique, toujours utilisé en excès vis-à-vis de H_2O_2, n'était pas consommé à plus de 20 p. cent de sa concentration initiale, l'observation de cette consommation étant faite à la masse 35 pour un potentiel d'ionisation de 20 V.

Quant à l'observation par spectrométrie de masse du profil de HO_2 en fonction du temps de réaction, celle-ci a été faite à la masse 33 pour un potentiel d'ionisation affiché de 20 ou 22,5 V suivant les expériences. En effet, pour un potentiel un peu plus élevé (25 V) la sensibilité de la détection au compteur d'ions était supérieure, mais la contribution de l'ionisation dissociative de H_2O_2 était trop importante et empêchait l'observation de HO_2.

La sensibilité pour HO_2 a été prise égale à celle de H_2O_2, après avoir vérifié qu'aux potentiels d'ionisation utilisés, l'écart entre les sensibilités de O_2 et H_2O_2 était faible ([5]).

Pour des temps de réaction compris entre 2 et 7.10^{-3} . s, la valeur moyenne obtenue pour $(H_2O_2)/(HO_2)$, à partir de 15 déterminations est la suivante :

$$\frac{(H_2O_2)}{(HO_2)} \# \frac{k_2}{k_1} = 170 \pm 45.$$

L'erreur calculée est l'écart-type.

La valeur de k_1 obtenue à la température ambiante dans notre précédente étude ([4]) étant :

$$k_1 = (3{,}9 \pm 0{,}5) . 10^{-13} \text{ cm}^3 . \text{molécule}^{-1} . \text{s}^{-1},$$

et l'erreur relative sur k_2 est 0,39.

La *présente étude cinétique de la réaction*

$$Cl + HO_2 \rightarrow HCl + O_2,$$

aboutit donc à la détermination de la constante de vitesse pour cette réaction

$$k_2 = (6{,}6 \pm 2{,}6) . 10^{-11} \text{ cm}^3 . \text{molécule}^{-1} . \text{s}^{-1},$$

à T = 298 K, et en prenant la sensibilité de HO_2 égale à celle de H_2O_2.

Cette valeur peut être comparée à la seule autre valeur existant dans la littérature et obtenue récemment par Leu et Demore par une technique semblable ([6]). La valeur de ces auteurs $\left(3 \begin{matrix} +4{,}5 \\ -1{,}8 \end{matrix}\right) . 10^{-11}$ n'est apparemment pas très différente de la nôtre. Toutefois, la valeur de k_1 prise comme référence par ces auteurs étant de $6{,}2 . 10^{-13}$, le rapport k_2/k_1 qu'ils obtiennent est beaucoup plus faible que la valeur que nous obtenons (48 au lieu de 170 ± 45). L'écart entre les deux valeurs de k_2 serait ainsi plus important qu'il n'apparaît.

Du point de vue stratosphérique, la constante de vitesse k_2 obtenue permet de comparer la vitesse de la réaction $Cl + HO_2$ à celle de la réaction $Cl + CH_4$ considérée comme le piège principal d'atomes Cl dans la stratosphère. Le rapport des vitesses de ces deux réactions est le suivant : $k_2 (HO_2)/k_{CH_4} (CH_4)$ où k_{CH_4} est la constante de vitesse de la réaction $Cl + CH_4$, et où (HO_2) et (CH_4) sont les concentrations stratosphériques de ces composés. Ainsi à 35 km d'altitude avec $(CH_4) = 1{,}1 . 10^{11}$ cm^{-3} et $(HO_2) = 1{,}5$ à $8 . 10^7$ cm^{-3} ([2]), le rapport $k_2 (HO_2)/k_{CH_4} (CH_4)$ serait compris entre 0,25 et 1,35. Dans ces conditions, la réaction $Cl + HO_2$ aurait par conséquent une influence notable parallèlement à la réaction $Cl + CH_4$ dans le piégeage des atomes Cl, et contribuerait de ce fait à atténuer la réduction de l'ozone stratosphérique par les composés halogénés.

(*) Séance du 30 janvier 1978.
(1) F. S. Rowland et M. J. Molina, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 13, 1975, p. 1.
(2) R. Watson, G. Machado, S. Fischer et D. D. Davis, *J. Chem. Phys.*, 65, (6), 1976, p. 2126.
(3) G. Le Bras, G. Poulet, G. Laverdet, J. L. Jourdain et J. Combourieu, *7th International Mass Spectrometry Conference*, Florence, 1976 (publié dans *Advances in Mass Spectrometry*, 7).
(4) G. Poulet, G. Le Bras et J. Combourieu (à paraître).
(5) S. N. Foner et R. L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, 36, (10), 1962, p. 2681.
(6) M. T. Leu et W. B. Demore, *Chem. Phys. Letters*, 41, (1), 1976, p. 121.

Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures (C.N.R.S.),
1 C, *avenue de la Recherche scientifique*, 45045 *Orléans Cedex*
et Université d'Orléans.

CATALYSE. — *Activité catalytique des alliages platine-nickel sur alumine dans les réactions de conversion du néopentane.* Note (*) de **Albert Renouprez, Bernard Moraweck, Manuel Dominguez, Vincent Perrichon** et **Boris Imelik,** présentée par M. Paul Laffitte.

Des alliages Pt-Ni/Al_2O_3-α ont été caractérisés par diffraction et diffusion centrale des rayons X, magnétisme et XPS. La vitesse d'hydrogénolyse du néopentane présente un maximum pour la composition Pt_{10}-Ni_{9}^{0} et celle d'isomérisation pour la composition Pt_{95}-Ni_5. Une explication de ce dernier phénomène est liée à la plus grande vitesse de formation de l'intermédiaire triadsorbé.

Well defined alumina-supported Pt-Ni *alloys have been prepared.* X-*Ray diffraction,* X-*Ray small angle scattering and magnetic measurements show that the alloys are homogeneous in the bulk phase. No segregation of the alloy on the surface is detected by* XPS. *Isomerisation and hydrogenolysis of neopentane were studied simultaneously. The selectivity for isomerisation increases from* 0 *to* 1 *when atomic platinum concentration increases from* 23 *to* 100 *per cent in the alloy. The activity of the alloys is significantly higher for both reactions compared with the pure metal in the region of low concentrations in second metal. The rate for isomerisation has a well defined maximum for* Pt_{95}-Ni_5 *and the hydrogenolysis a maximum for* Pt_{10}-Ni_{90}. *A possible explanation of the increased activity for isomerisation can be found in the promotion of the* ααγ *triadsorbed intermediate which is more easily formed on the alloy than on platinum.*

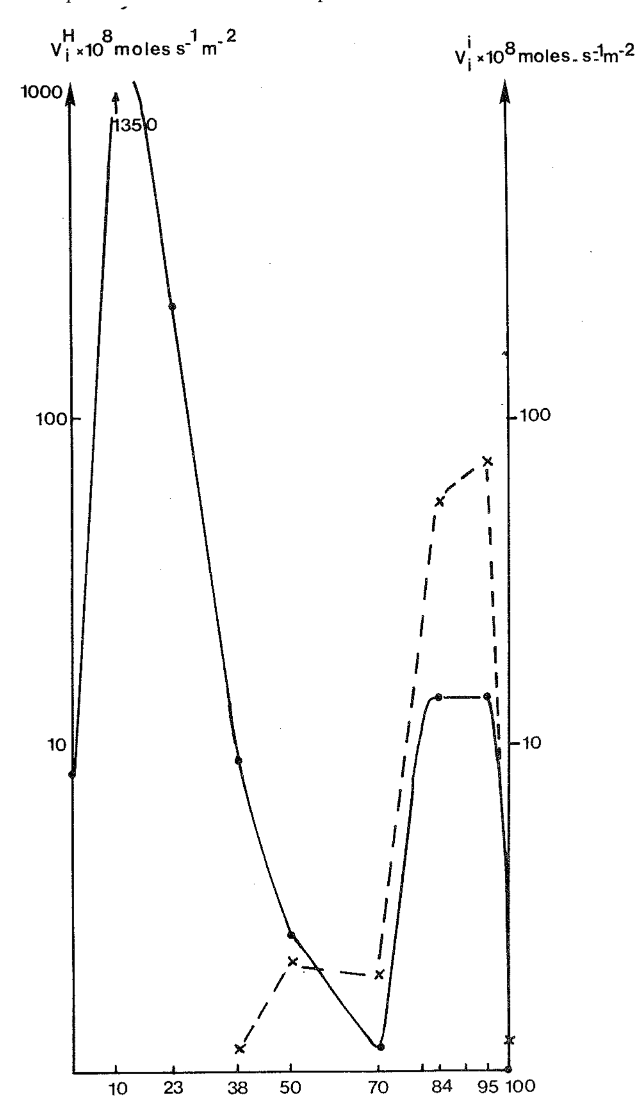
Il a été montré par plusieurs auteurs (¹) que seuls certains métaux de transition tels que Pt, Ir et Au peuvent isomériser le néopentane en isopentane. Le nickel est connu pour ses propriétés d'hydrogénolyse conduisant pour cette molécule, par coupure de liaison carbone-carbone, à des hydrocarbures légers. Il est donc intéressant de comparer les propriétés de ces deux métaux à celles de leurs alliages. Beaucoup de systèmes catalytiques comportant deux métaux, qui ont fait l'objet d'études, présentent des propriétés nouvelles mais qu'il est difficile d'expliquer en raison de l'impossibilité où on se trouve de les caractériser à l'aide des techniques physiques. Nous avons donc choisi de préparer de véritables alliages préparés à une température suffisante pour être homogènes, qui sont peu actifs, mais qui peuvent être examinés à l'aide des principales techniques physiques.

1. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ALLIAGES DÉPOSÉS SUR ALUMINE. — L'acide hexachloroplatinique et le chlorure de nickel sont mélangés en solution aqueuse dans des proportions convenables et déposés sur alumine « Degussa » de 100 m^2g^{-1}. Après séchage à 80°C, on procède à une réduction sous courant d'hydrogène à 1 150°. Le solide obtenu est un alliage comportant 10 p. cent de métal en poids, déposé sur alumine α. La température élevée de réduction permet d'obtenir des solutions solides homogènes, sans ségrégation en l'un des deux métaux, détectable par diffraction des rayons X. Les raies de diffraction (111) et (200) sont symétriques et permettent de calculer un diamètre moyen des cristallites perpendiculairement à ces deux plans. La diffusion centrale des rayons X conduit au diamètre moyen des particules d'alliage ainsi qu'à l'écart quadratique de la densité par rapport à une valeur moyenne. Le tableau I rend compte des résultats radiocristallographiques. La mesure de l'aimantation à saturation à une température T ($\sigma_{H, T}$ pour $1/H \to 0$) et du point de Curie permet par comparaison avec les mesures d'autres auteurs (²) effectuées sur monocristal de connaître la composition magnétique des alliages. L'accord avec l'analyse radiocristallographique est satisfaisant. Seul l'alliage Pt_{70}-Ni_{30} comporte un léger résidu de phase ferromagnétique, alors qu'il devrait être entièrement paramagnétique.

Enfin, nous avons déterminé la capacité de chimisorption des échantillons vis-à-vis de l'oxygène, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone au moyen d'une balance couplée à l'appareil de mesure du magnétisme. Le tableau II montre que les aires calculées à partir

des volumes de CO et H_2 adsorbés sont en accord satisfaisant, compte tenu du fait qu'une mesure gravimétrique pour l'hydrogène est entachée d'une erreur de 20 p. cent environ. Les mesures d'adsorption d'oxygène traduisent probablement une réactivité plus ou moins grande des différents alliages vis-à-vis de cet adsorbat.

2. MESURE DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES ALLIAGES DANS L'ISOMÉRISATION ET L'HYDROGÉNOLYSE DU NÉOPENTANE. — Les deux réactions ont été étudiées en réacteur dynamique différentiel ou statique à recirculation — lorsque l'activité est faible — à 300 et 350°C. Après



Vitesse intrinsèque d'isomérisation à 300°C - - - - -;

Vitesse intrinsèque d'hydrogénolyse à 300°C ———.

une étude préliminaire, le rapport des pressions partielles d'hydrogène et d'hydrocarbure a été fixé à 10, ce qui correspond à un maximum de la vitesse des deux réactions. Les vitesses intrinsèques des deux réactions, en fonction de la composition, sont représentées sur les courbes 1 et 2 de la figure ci-jointe. On remarque que l'alliage Pt_{10}-Ni_{90} est 80 fois plus actif que le nickel seul en hydrogénolyse et que l'alliage Pt_{95}-Ni_{5} est 60 fois plus actif en isomérisation que le platine. L'exaltation de la vitesse d'hydrogénolyse peut s'expliquer en partie

TABLEAU I

Pt (%) RX	0	10	23	38	54	70	86	96	100
Pt (%) AC	0	–	27	41	53	71	86	–	100
$D_{(111)}$Å	–	–	–	540	530	360	350	290	400
$D_{(200)}$Å	700	350	240	390	550	360	300	260	380
$D_{(d.c.)}$Å	800	1 100	1 200	1 100	900	300	1 000	–	800
$\Delta p/p$ (%)	–	6	4,9	3,2	1,8	1,9	1,9	–	–

RX, diffraction des rayons X; AC, analyse chimique de l'alliage.

TABLEAU II

Aires métalliques calculées à partir des quantités d'oxygène, d'hydrogène et de monoxyde de carbone à 294 K (alliages $PtNi/Al_2O_3$ α).

% at Pt	0	10	23	38	50	70	84	95	100
S_{O_2} (2 O/Ni) (1 O/Pt) (m^2/g métal)	3,2	3,9	11,8	3,8	1,5	10,3	2,9	2,6	1,16
S_{H_2} (1 H/Ni) (2 H/Pt) (m^2/g métal)	3,0	–	2,8	–	–	5,6	1,2	1	$< 1,2$
S_{CO} (1 CO/1,8 Ni) (1 CO/Pt) (m^2/g métal)	3,5	1,8	2,1	2,1	0,95	7,7	0,8	1,0	1,16

en tenant compte des mesures d'XPS qui montrent que le nickel seul contient des proportions importantes de Ni^{2+} peu actif dans la réaction. La présence de platine favoriserait le passage à Ni. En ce qui concerne l'isomérisation, plusieurs auteurs [(3), (4)] postulent l'existence d'un intermédiaire $\alpha\alpha\gamma$ triadsorbé qui se forme par abstraction de trois atomes d'hydrogène de la molécule de néopentane; or, la fixation de cet hydrogène se faisant plus facilement sur le nickel, la formation de l'intermédiaire adsorbé serait favorisée par la présence d'un faible pourcentage de nickel.

(*) Séance du 23 janvier 1978.

(1) M. BOUDART et L. D. PTAK, *J. Catal.*, 16, 1970, p. 90-96.
(2) A. KUSSMANN et H. NIKTA, *Phys. Z.*, 39, 1938, p. 373.
(3) F. G. GAULT, *Proc. Int. Congr. Cat.*, 1, 1973, p. 1972.
(4) J. K. CLARK et J. J. ROONEY, *Adv. Catal.*, 25, 1976, p. 125-183.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
79, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69626 *Villeurbanne Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Mise en évidence d'une phase hexagonale α, dans le nickel préparé par évaporation sous vide.* Note (*) de **Lysiane Angely, Guy Bronoel** et **Gilbert Peslerbe,** présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Dans des films nickels obtenus par évaporation sous vide, et condensation sur des substrats maintenus à des températures différentes, nous mettons en évidence la présence d'une phase hexagonale α, au sein d'une matrice c. f. c. Cette phase est identifiée par diffraction X (technique Debye-Scherrer) cette technique nous permet également de préciser que la formation de la phase α est liée à la présence d'un nombre important de fautes d'empilement.

The existence of a hexagonal phase was ascertained in nickel obtained by vacuum evaporation and condensation on substrates maintained at different temperatures. The hexagonal phase was identified by X-ray diffraction (Debye-Scherrer technique); its formation is due to the large number of stacking faults in the c. f. c. matrix.

Pendant longtemps l'existence d'une forme hexagonale α pour le nickel a été l'objet de nombreuses controverses. Des travaux devaient, les uns confirmer qu'une phase hexagonale pouvait apparaître [(1) à (8)] tandis que d'autres démontraient que les phases observées étaient celles de composés du nickel (9) ou ainsi que l'indiquait plus récemment Hashimoto (10), un effet de diffraction dû à un réseau de macles. Actuellement, il apparaît bien établi, notamment par les travaux de Trillat et Terao, que les structures interstitielles hexagonales Ni_3N et Ni_3C peuvent être observées à des températures inférieures à 450-500°C, températures limites de décomposition de ces phases. Toutefois, la possibilité d'obtenir une phase hexagonale sans atomes interstitiels dans les nickels où les cristaux sont petits et où les fautes d'empilement sont nombreuses (7) doit également être considérée. Les résultats donnés dans cette Note confirment cette prévision en s'appuyant sur des observations effectuées sur des dépôts de nickel élaborés d'une façon telle que la concentration en phase hexagonale puisse être importante. De ce fait, la technique d'identification étant basée sur l'analyse des diagrammes de diffraction X, Debye-Scherrer (méthode des poudres sur bâtonnets), il a été possible d'indicer les diagrammes à partir de 7 raies de diffraction. Les échantillons sont obtenus par évaporation sous vide (12) sous la forme de films ayant une épaisseur de l'ordre de 1 μm; le substrat étant du carbone vitreux ou une résine époxy dont la température de surface pouvait être maintenue à ± 1°C entre 20 et 200°C, pendant l'élaboration. Il était également possible après l'obtention du dépôt, de le soumettre, toujours sous vide, à des traitements de recuit.

Les caractéristiques cristallographiques des films polycristallins sont déterminées par l'analyse des clichés aux rayons X, obtenus à partir des dépôts prélevés sur les substrats et agglomérés sur des bâtonnets de verre calibrés. On déduit des anneaux caractéristiques de la phase majoritaire c. f. c., le paramètre *a* (méthode d'extrapolation de Bradley et Jack). Les anneaux supplémentaires sont identifiables à un système hexagonal, à partir des abaques de Schwarz et Summa qui donnent la valeur du paramètre c/a_{hex} et par le calcul a_{hex}. Compte tenu des conditions d'élaboration et du fait que les dépôts électrolytiques donnent des diffractogrammes analogues il est exclu qu'ils s'agissent de nitrures ou de carbures de nickel. De plus la présence de macles et défauts d'empilement ne conduirait pas à l'observation de 7 anneaux de diffraction.

Par conséquent, nous pensons être en présence d'une phase métastable hexagonale du Ni, coexistant avec la matrice c. f. c. stable.

Pour l'un des dépôts où la phase hexagonale α est en concentration plus importante (substrat, résine époxy à 25°) les raies caractéristiques qui ont pu être observées sur le diffractogramme de la figure 1 sont les suivantes :

h k l..........	$1\,0\,\bar{1}\,0$	$0\,0\,0\,2$	$1\,0\,\bar{1}\,2$	$0\,0\,0\,3$	$1\,1\,\bar{2}\,0$	$1\,1\,\bar{2}\,1$	$1\,0\,\bar{1}\,3$
d (Å)..........	2,15	2,02	1,502	1,342	1,246	1,205	1,127
I/I_0...........	45	Commun avec (111)	100	60	80	75	30

$c/a = 1{,}613 \pm 0{,}002$; $a = 2{,}48$ Å; $c = 4{,}01$ Å, le paramètre a de la matrice c. f. c. $a = 3{,}518$ Å.

Remarquons que les valeurs obtenues ne sont pas très éloignées de celles prévues par J. J. Trillat (7) ($a = 2{,}49$ Å; $c = 4{,}06$ Å; $c/a = 1{,}63$).

En ce qui concerne les intensités des réflexions (0 0 0 3) et (1 1 2 1), nous pensons que leurs valeurs trop importantes sont dues à une texture feuilletée des dépôts mise en évidence, par ailleurs, en diffraction électronique. Bien que l'intensité des raies ne puisse être considérée en toute rigueur comme uniquement fonction de la proportion de la phase examinée, on a relevé par photométrie les intensités propres aux 3 raies les plus intenses, la valeur moyenne étant caractéristique de l'intensité diffractée par la phase α pour chaque échantillon. En première approximation, on considèrera donc que la quantité de la phase α dans le dépôt est proportionnelle à l'intensité diffractée telle que nous venons de la définir.

Si l'on porte l'intensité caractéristique des raies de la phase α en fonction de la température de condensation du nickel, on obtient pour chaque substrat (carbone vitreux et résine époxy) les courbes représentées sur la figure 2. On constate l'existence pour chaque substrat d'un maximum correspondant pour le carbone vitreux, à une température d'environ 120°C et, pour la résine époxy, à 25°C. La phase α n'existe plus, comme le signale Bykov (8), pour des températures respectivement supérieures à 200 et 170°C.

Les caractéristiques singulières des dépôts de nickel obtenus aux températures correspondant aux maximums observés sur la figure 2, peuvent être déterminées par l'analyse du profil microphotométrique du fond continu qui est modifié par la présence des fautes d'empilement et microlacunes (12).

On a constaté qu'aux maximums observés sur la figure 2, les fautes d'empilement ont une densité maximale. Cette particularité des dépôts obtenus par évaporation sous vide a déjà été signalée (11).

Il en résulte donc que la formation de la phase hexagonale α, est liée à l'apparition d'une densité suffisante de défauts d'empilement. L'apparition et le développement de la phase α pourrait s'expliquer par la formation, sous certaines conditions énergétiques (interdite lorsque $3{,}522$ Å $< a_{\text{c.f.c.}} < 3{,}525$ Å) de microdomaines où les atomes se condensant seraient disposés suivant la séquence ABAB du système hexagonal plutôt que ABCABC du système c. f. c., les défauts d'empilement jouant le rôle de germes initiateurs de ces microdomaines. En ce qui concerne les relations existant entre les caractéristiques géométriques de la phase α, (c/a) et celle de la phase c. f. c. (a) on obtient la fonction représentée sur la figure 3. On constate, lorsque le paramètre $a_{\text{c.f.c.}}$ est peu différent de son état d'équilibre, que le rapport c/a varie peu. En revanche, pour des contraintes importantes d'expansion ($a_{\text{c.f.c.}} > a_{0\,\text{c.f.c.}}$) le rapport c/a diminue considérablement. Le paramètre a_h du système hexagonal varie peu ou pas dans la région comprimée lorsque c/a augmente (2,485 à 2,484 Å). Dans la région où la matrice

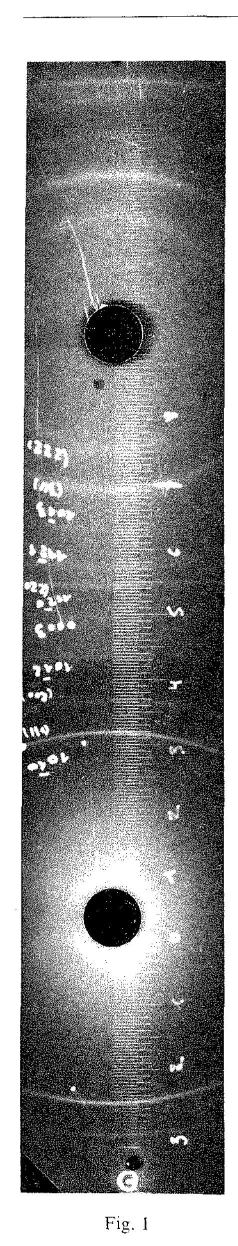


Fig. 1

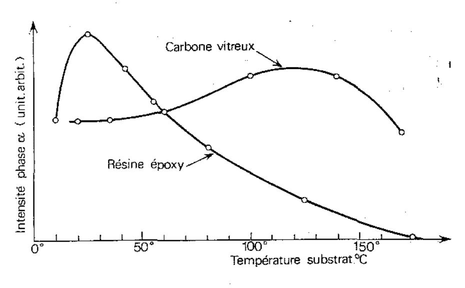


Fig. 2

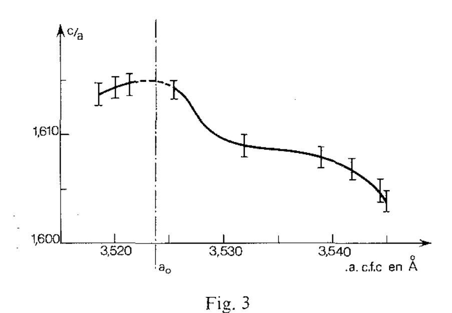


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 1. — Diagramme de diffraction D. S.

Fig. 2. — Variations de la concentration de la phase hexagonale en fonction de la température de condensation des vapeurs de nickel.

Fig. 3. — Variation du paramètre c/a de la maille hexagonale (phase α), en fonction des différentes valeurs « a », de la maille du réseau c.f.c. (dans la zône - - - - -, la phase α n'a pu être décelée).

Fig. 4. — Variation de la concentration de la phase α pour différentes températures de recuit.

est en expansion $a_{c.f.c.} > 3{,}523\ 8$ Å, a_h augmente, de 2,483 à 2,496 Å. Enfin lorsqu'on soumet les dépôts de nickel, ayant une concentration maximale en phase α, à des recuits pendant 2 h à des températures comprises entre 100 et 600°C, on obtient une relation entre l'intensité de la phase α et la température de recuit, représentée sur la figure 4. On constate que jusqu'à 450°C la phase α varie peu en concentration, tout en ayant tendance à se développer, alors qu'au-delà de 500°C, on observe sa disparition progressive.

(*) Séance du 23 janvier 1978.

(1) BREDIG, *Zeit. Phys. Chem.*, 126, 1927, p. 41; BREDIG et BERKAMPF, *Zeit. Phys. Chem.*, Jubilé Bodenstein, 1931, p. 172.

(2) INGERSOLL, *Nature* (G.-B.), 126, 1930, p. 204; *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 2008.

(3) COLOMBANI et WYART, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 129.

(4) LING YANG, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 241.

(5) JACK, *Acta. Cryst.*, 3, 1950, p. 392.

(6) C. BONNELLE et V. F. JACQUOT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1448.

(7) J. J. TRILLAT, N. TERAO et L. TERTIAN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3512.

(8) V. N. BYKOV, G. G. ZDOROVTSEVA, V. A. TROYAN, V. S. KHABAKOV et V. S. KHAYMOVICH, *Fiz. metal mettaloved*, 36, n° 3, 1973, p. 647-652.

(9) J. J. TRILLAT, L. TERTIAN, N. TERAO et C. LECOMTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 804.

(10) K. KASHIMOTO, *Trans. Jap. Inst. Metals*, 6, 1965, p. 166.

(11) M. YA FUKS, L. S. PALATNIK, A. A. KOZ'MA, A. A. NECHITAYLO et O. N. GRIGOR'YEV, *Fiz. Metal-Metal.*, 28, n° 4, 1969, p. 645-652.

(12) L. ANGELY, *Thèse*, Université Paris VI, 1977.

Laboratoire d'Électrochimie interfaciale,
C.N.R.S., 1, *place Aristide-Briand*, 92190 *Meudon.*

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Traitement thermique du caoutchouc de pneumatiques récupérés et utilisation comme charge dans des matières plastiques.* Note (*) de **Philippe Léger** et **Jean-Maurice Vergnaud,** présentée par M. Paul Laffitte.

Une utilisation nouvelle des poudrettes de caoutchouc récupéré des pneumatiques, est présentée. Il s'agit de la transformation de la poudrette en charge des matières thermoplastiques. Le caoutchouc doit subir préalablement un traitement thermique compris entre 300 et 400°C, pendant quelques minutes, ce qui provoque une perte de poids de 10 à 30 %. Selon la sévérité du traitement thermique, les propriétés diffèrent. La poudrette ainsi traitée se comporte comme une charge compatible avec des thermoplastiques (PS, PVC, PE, PP) tout comme le carbon-black. Elle a des propriétés anti ultraviolettes intéressantes, et les essais réalisés montrent que la poudrette peut parfois être un meilleur agent anti ultraviolet que le carbon-black (avec le PS; PVC, et PE).

A new use of powders of rubber recovered from tires is presented, that is: transformation of powder into loads of thermoplastics. The rubber should undergo a preliminary thermal treatment between 300 *to* 400° *Celsius, for a few minutes, which provokes a loss of weight of* 10 *to* 30 %. *Depending on the severity of thermal treatment, the properties are different. The powder so treated behaves itself as a compatible load with thermoplastics* (PS, PVC, PE, PP) *like a carbon-black. It has interesting ultraviolet properties and tests carried out show that powder can sometimes be a better "anti ultraviolet" than carbon-black* (*with* PS, PVC, PE).

La récupération du caoutchouc usagé des pneumatiques est un problème posé pour des raisons économiques.

Différentes voies ont déjà été tracées pour cette récupération, comme par exemple : utilisation comme combustible, extraction des produits de pyrolyse ou de solutions, traitements pour réaliser une dépolymérisation, ou emplois comme sous-produits diversement valorisés.

Nous avons tenté d'ouvrir une voie nouvelle pour la valorisation du caoutchouc récupéré, en le transformant en un matériau qui se comporte comme une charge pour les matières thermoplastiques. Le caoutchouc récupéré est une poudrette calibrée (1 mm de diamètre environ) provenant du broyage cryogénique ou semi-cryogénique de pneumatiques de voitures de tourisme, (Société « Air Liquide », Sassenage, Isère).

Nous avons vérifié tout d'abord que le caoutchouc récupéré ne peut être utilisé en l'état, et qu'il nécessite un traitement thermique préalable semblable à une pyrolyse partielle.

TRAITEMENT THERMIQUE PRÉALABLE DU CAOUTCHOUC RÉCUPÉRÉ. — Le traitement thermique est moins sévère que celui de la pyrolyse classique.

Ainsi un traitement à 400°C pendant 10 mn, provoquant une perte relative de poids de 30 %, permet d'obtenir un solide noir qui se broie aisément. Les fibres textiles restant dans le caoutchouc sont complètement détruites. Ce produit broyé sera utilisé comme charges de thermoplastiques.

RÉALISATION DES MÉLANGES CHARGES-THERMOPLASTIQUES. — Les mélanges sont réalisés de deux façons :

1. dans un malaxeur (Plastograph Brabender), pendant 20 mn jusqu'à la valeur du couple constante, avec un nombre de tours égal à 100 par minute, et à une température choisie selon le thermoplastique (PS : 210°C, PP : 210°C, PVC compound : 160°C, Polyamide II : 235°C);

2° dans une calandre (Camil) avec épaisseur de fente de 0,5 mm, pendant 10 mn environ, à 165°C pour le PVC compound, à 120°C pour le PE.

Les mélanges obtenus sont transformés en feuilles avec la calandre, ou en plaques moulées en utilisant une presse à injecter (SMOP mininject 3) avec les conditions opératoires : pression 1 300 bar, température de l'injection : 225°C pour le PS et le PP, température du moule : 80°C).

Les feuilles ou les plaques obtenues sont homogènes et d'aspect mat, pour des mélanges contenant jusqu'à 19 % en poids de caoutchouc pyrolysé.

TABLEAU I

Propriétés mécaniques des mélanges obtenus avant et après le vieillissement
(Propriétés mécaniques des pneumatiques)

Produit	*Pneu* (%)	Régal R (%)	*Rupture* (kgf/mm^2)	A *Rupture* (%)	E_ε (kgf/mm^2)
PE	0	0	1,2	340	3,7
	6,65	0	1,0	230	4,5
	0	9	1,2	300	6,4
PS	0	0	2	32	45
	10	0	2,0	6	70
	0	10	1,9	5,5	70
PVC compound	0	0	0,4	530	0,09
	7,42	0	0,2	225	0,10
	0	7,25	0,25	280	0,12

La présence de caoutchouc traité dans le thermoplastique confère à ce dernier un module E plus important, et un allongement à la rupture plus petit. Le caoutchouc traité se comporte comme une charge assez comparable au carbon-black (Regal R, Cabot).

Les propriétés anti ultraviolettes des charges ont été précisées en comparant les propriétés mécaniques des éprouvettes obtenues avant et après un vieillissement artificiel. Ce vieillissement accéléré a été réalisé dans une enceinte « Camil » avec les conditions opératoires $T = 50°C$. Rayonnement ultraviolet $= 1\,030\ mW/j/cm^2$. $t = 16$ h.

On détermine le coefficient de susceptibilité au vieillissement :

$$\sigma_S = \frac{2(S_1 - S_2)}{S_1 + S_2},$$

dans laquel S_1 et S_2 représentent l'intégrale de la courbe contrainte $= f$ (allongement) pour l'échantillon, respectivement avant et après le vieillissement. Ces mesures sont faites dans la zone élastique.

TABLEAU II

Valeurs de σ_s correspondant au vieillissement

	Polymère pur	Polymère + pneu	Polymère + carbon-black
PE	0,09	−0,001	0,03
PS	0	0,15	0,20
PP	0,01	0,24	0,24
PVC	0,2	−0,009	0,02

Les valeurs de σ_S obtenues avec le polymère pur, avec le polymère contenu dans du caoutchouc traité, et avec le polymère contenant la quantité de carbon-black (Regal R. Cabot) sont réunies dans le tableau II (PVC+5 % charge, PP+10 % charge).

Nous constatons ainsi que dans le cas du polyéthylène et du PVC, les mélanges thermoplastiques-pneu ont tendance à mieux vieillir que les mélanges correspondants réalisés avec le carbon-black, et que les thermoplastiques seuls.

Ainsi, le pneu traité thermiquement a pu jouer le rôle d'une charge colorée intéressante. Les propriétés mécaniques conférées par cette charge sont voisines de celles apportées par le carbon-black. De plus, la charge issue du pneu confère au mélange des propriétés intéressantes de résistance au vieillissement réalisé par la conjugaison ultraviolette et température.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

Laboratoire de Chimie industrielle,
U.E.R. de Sciences, 23, *rue du Docteur-Paul-Michelon*, 42100 *Saint-Étienne*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Sur les structures des phases ordonnée et désordonnée du ferrocène* Fe $(C_5H_5)_2$. Note (*) de **Gérard Clec'h, Gilbert Calvarin, Jean-François Bérar** et **Richard Kahn,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les structures des phases cristallines désordonnée et ordonnée du ferrocène Fe $(C_5H_5)_2$ ont été enregistrées respectivement à 295 et 130 K. Nos premiers résultats infirment le modèle de désordre généralement admis et montrent d'autre part que la phase ordonnée a une structure octuple.

The structures of the ferrocene Fe $(C_5H_5)_2$ *ordered and disordered crystalline phases have been recorded respectively to* 130 *and* 295 K. *Our preliminary results disagree with the disordered model described in the litterature. On the other hand, the ordered phase has an octuple surstructure which implies the very likely existence of eclipsed molecules* (D_{5h}) *in the crystal.*

De très nombreuses études, relatives à la transition de phase ordre-désordre du ferrocène cristallisé Fe $(C_5H_5)_2$, ont été publiées au cours des deux dernières décennies. Pour notre part nous avons montré, par diffractométrie très précise des rayons X sur poudre ([1]), que la mise en ordre progressive de la structure du ferrocène, entre 220 et 130 K, s'accompagnait d'une transition de phase du 1[er] ordre (monoclinique → triclinique) à 164 K.

La structure de la phase ordonnée du ferrocène est encore inconnue à ce jour. Par contre, celle de la phase désordonnée a déjà été étudiée par diffraction des rayons X à température ambiante [groupe spatial P $2_{1/a}$, Z = 2 ([2])]. Les auteurs signalent l'existence possible d'un désordre rotationnel des cycles (C_5H_5). Quelques années plus tard, B. T. M. Willis a repris l'étude de la structure du ferrocène par diffraction des neutrons sur un monocristal ([3]) et il a proposé le modèle de désordre suivant : toutes les molécules sont antiprismatiques (symétrie D_{5d}) mais, sur chaque site du cristal, elles peuvent avoir deux orientations distinctes A_1 ou A_2 se déduisant par une rotation de π (ou de $\pi/5$) autour de l'axe C_5 de la molécule. Il y a deux fois plus de molécules de type A_1, le désordre ne serait donc pas total selon Willis ([3]).

A partir de ce modèle de désordre proposé par Willis, l'un d'entre nous ([4]) a calculé toutes les distances intermoléculaires H — H, pour chacune des deux orientations possibles A_1 et A_2 sur chaque site. Il a été mis en évidence des distances extrêmement courtes dues à l'orientation A_2, ce qui semble indiquer que cette dernière ne peut exister dans le cristal. Compte tenu du fait que les distances ont été calculées à partir des coordonnées atomiques déterminées par diffraction des rayons X ([2]) (Willis n'ayant pas publié les siennes), nous avons jugé nécessaire de redéterminer la structure de la phase désordonnée du ferrocène, à l'aide des moyens modernes dont nous pouvons disposer actuellement pour enregistrer et résoudre les structures.

I. STRUCTURE DE LA PHASE DÉSORDONNÉE DU FERROCÈNE. — Plus de 1 200 réflexions indépendantes ont été enregistrées en utilisant un diffractomètre 4 cercles « Enraf-Nonius Cad 4 » (Laboratoire de Physique, Centre pharmaceutique de Châtenay-Malabry). Les différents affinements de la structure ont été effectués en considérant la molécule de ferrocène comme un bloc rigide ([5]). Les atomes de fer étant situés sur des positions particulières, les seuls paramètres de position à affiner sont les angles d'orientation θ_1, θ_2 et θ_3 du bloc rigide par rapport à un trièdre de référence. Des informations plus détaillées, concernant l'enregistrement et le mode d'affinement de la structure, seront publiées ultérieurement.

Dans une première étape nous avons affiné la structure, à partir du modèle de désordre proposé par Willis ([3]), en faisant varier les taux d'occupation t_1 et t_2 des deux configura-

tions A_1 et A_2 ($t_1 + t_2 = 1$). Dans le tableau I, nous donnons la variation des facteurs résiduels R et W_R en fonction de t_1. Nous retrouvons bien le même résultat obtenu par Willis, à savoir que R et W_R sont minimaux pour $t_1 = 0{,}66$, soit pour $t_1 (A_1)/t_2 (A_2) = 2$.

TABLEAU I

t_1	0,50	0,60	0,66	0,75	0,99
R (%)	12,5	10,9	10,6	11,8	19,2
W_R (%)	11,5	10,1	9,9	11,1	18,5

Nous avons alors calculé toutes les distances H—H entre une molécule centrée à l'origine (A_1 ou A_2) et toutes ses voisines. Dans le tableau II, nous donnons la liste de celles qui sont inférieures à 2,20 Å, ainsi que le type de molécule concerné. Le rayon de van der Waals de l'atome d'hydrogène étant compris entre 1,15 et 1,20 Å [1,17 Å d'après Kitaigorodskii [6]], toutes ces distances sont très nettement inférieures à la distance d'équilibre énergétique. Ces distances sont telles (*cf.* tableau II) que la probabilité d'existence d'une molécule A_2 est quasi nulle sur tous les sites du cristal, comme l'ont confirmé les calculs énergétiques que nous avons effectués. Le modèle de désordre proposé par Willis n'est donc pas correct.

TABLEAU II

Molécule (0, 0, 0)	Molécule (*x, y, z*)	Distance (Å)
A_2	A_2 (1/2, 1/2, 1); A_2 (−1/2, −1/2, −1)	1,604
A_2	A_2 (1/2, −1/2, 1); A_2 (−1/2, 1/2, −1)	1,604
A_2	A_2 (0, 0, 1); A_2 (0, 0, −1)	1,915
A_1	A_2 (0, 0, 1); A_2 (0, 0, −1)	2,115
A_2	A_1 (0, 0, 1); A_1 (0, 0, −1)	2,115

Dans son étude Willis impose *a priori* que les molécules soient antiprismatiques et qu'elles aient leur axe C_5 confondu. La structure du ferrocène étant désordonnée, cette hypothèse n'est pas justifiée car la symétrie du cristal n'est que statistique. Une molécule n'a donc pas obligatoirement la symétrie du site, cette dernière n'étant imposée qu'à la molécule moyenne qui tient compte de toutes les orientations possibles. Les deux molécules A_1 et A_2 du modèle de Willis peuvent donc avoir des orientations différentes. De plus, il peut exister dans le cristal des molécules prismatiques (symétrie D_{5h}), à condition qu'il y ait deux orientations P_1 et P_2, en nombre équivalent, se déduisant par une rotation de π (ou de $\pi/5$) autour de l'axe moléculaire C_5, afin de respecter la présence d'un centre d'inversion statistique.

Compte tenu de ces remarques, nous avons repris l'affinement de la structure désordonnée du ferrocène et les résultats obtenus seront publiés prochainement.

II. STRUCTURE DE LA PHASE ORDONNÉE DU FERROCÈNE. — De nombreuses études réalisées à basse température sur des monocristaux de ferrocène font état de l'éclatement de ceux-ci pour $T < 164$ K. En particulier, une étude par analyse thermique différentielle (ATD) [7] a mis en évidence l'influence de la vitesse de refroidissement et surtout de la taille des cristaux sur leur température de désintégration.

Après plusieurs essais infructueux nous avons réussi à refroidir un monocristal de taille inférieure à la taille critique [moins de 0,26 mm ([7])] jusqu'à 130 K, sans trop de fractures ni de distorsions. Pour cela, nous avons coincé mécaniquement le monocristal entre deux tubes capillaires de Lindemann, puis nous l'avons refroidi très lentement (1 K/2 mm) en marquant un palier de 2 h dans la zone de température de la transition de phase du 1er ordre. Le système de refroidissement utilisé est celui de M. Renaud et R. Fourme ([8]).

Les clichés photographiques réalisés à 150 K, pour vérifier la qualité du monocristal, font apparaître l'existence de très faibles tâches de surstructure qui n'avaient pas été mises en évidence dans une étude antérieure ([1]). La maille du ferrocène est triclinique à 150 K et est octuple de la maille monoclinique à 295 K. Dans le tableau III nous donnons les paramètres mesurés à 295 et à 150 K sur monocristal et à 150 K sur poudres ([4]).

TABLEAU III

Monocristal (T = 295 K)	Monocristal (T = 150 K)	Poudre (T = 150 K)
$a = 10,53$ (2)	$a = 20,97$ (4)	$a = 10,486$ (3)
$b = 7,61$ (1)	$b = 15,07$ (3)	$b = 7,533$ (1)
$c = 5,93$ (1)	$c = 11,51$ (2)	$c = 5,765$ (1)
$\alpha = 90°$	$\alpha = 90°31$ (10)	$\alpha = 90°38$ (1)
$\beta = 121°05$ (5)	$\beta = 120°25$ (10)	$\beta = 120°11$ (1)
$\gamma = 90°$	$\gamma = 89°55$ (10)	$\gamma = 89°55$ (1)
$P\,2_{1/a}$; Z = 2	P 1 ou $P\,\bar{1}$; Z = 16	

Dans l'hypothèse très probable où le groupe spatial de la phase ordonnée du ferrocène serait $P\,\bar{1}$, nous remarquons qu'au moins 8 molécules, sur les 16 que contient la maille, sont situées sur des sites non centrés ce qui implique l'existence très probable de molécules prismatiques (D_{5h}).

Plus de 4 000 réflexions ont été enregistrées, à 130 K, sur un diffractomètre 4 cercles « Syntex » (Laboratoire de Physicochimie structurale de l'Université Paris-XII). La résolution de la structure de la phase ordonnée du ferrocène est en cours actuellement.

(*) Séance du 23 janvier 1978.

(1) G. CALVARIN et J. F. BERAR, *J. Appl. Cryst.*, 8, 1975, p. 380-385.
(2) J. D. DUNITZ, L. E. ORGEL et A. RICH, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 373-375.
(3) B. T. M. WILLIS, A.E.R.E. Report (Harwell), R 3708, 1961.
(4) J. F. BERAR, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1974.
(5) D. ANDRÉ, R. FOURME et M. RENAUD, *Acta Cryst.*, A 28, 1972, p. 458-463.
(6) A. I. KITAIGORODSKII, *Molecular Crystals and Molecules*, Acad. Press, London, 1973.
(7) J. S. BODENHEIMER et W. LOW, *Phys. Lett.*, 36 A, 1971, p. 253-254.
(8) M. RENAUD et R. FOURME, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 695-698.

G. C., G. C. et J.-F. B. : *École centrale des Arts et Manufactures, Laboratoire de Chimie physique du Solide, Grande-Voie-des-Vignes,* 92290 *Châtenay-Malabry;*

R. K. : *Université Paris-XII, Laboratoire de Physicochimie structurale,* 94000 *Créteil.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du méthyl-*1 *phényl-*5 *triazaphosphole*-1.2.4.3. Note (*) de **Jean-Pierre Legros, Yves Charbonnel, Jean Barrans** et **Jean Galy,** présentée par M. Fernand Gallais.

La structure cristalline du méthyl-1 phényl-5 triazaphosphole-1.2.4.3 a été établie par les méthodes cristallographiques. Les entités moléculaires, monomères, sont caractérisées par un atome de phosphore (III) dicoordonné, ce qui confirme les résultats obtenus antérieurement. Les longueurs des liaisons et la planéité du cycle triazaphosphole permettent d'envisager une délocalisation, au moins partielle, du système d'électrons Π.

The crystal structure of the above compound has been solved by X-*ray single crystal methods. It is built of monomeric molecular units, phosphorus* (III) *being dicoordinated. The bond lengths and the planarity of the triazaphosphole ring argue for a* Π *electron delocalization. In this way previous results are confirmed.*

La synthèse de dérivés du triazaphosphole-1.2.4.3 substitués en 1 (ou 2) et 5 est récente [([1]), ([2])]. Deux isomères, manifestant un comportement chimique très différent, ont été isolés ([3]). Leur étude structurale s'avérait indispensable afin d'évaluer la possibilité d'une éventuelle délocalisation électronique et de disposer des éléments nécessaires à une étude théorique de leur réactivité.

La première partie de cette étude cristallographique porte sur le méthyl-1 phényl-5 triazaphosphole-1.2.4.3.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le composé a été préparé par la méthode décrite antérieurement ([3]). Il est introduit dans une ampoule de « Pyrex » que l'on scelle sous vide. Les cristaux sont obtenus par sublimation en chauffant à 70°C la partie inférieure de l'ampoule, l'autre extrémité se trouvant à la température ambiante. Ces cristaux, sensibles à l'humidité, sont manipulés en boîte à gants sèche et montés dans des capillaires de Lindemann.

ÉTUDE STRUCTURALE. — L'étude de la maille cristalline a été conduite sur chambre de précession en utilisant la radiation K_α du molybdène. Le composé cristallise dans le système monoclinique, le groupe spatial est $P\,2_1/c$. Les paramètres de la maille cristalline sont $a = 9{,}414$ (1) Å; $b = 7{,}974$ (2) Å; $c = 11{,}948$ (2) Å et $\beta = 102{,}2$ (1) °.

La structure cristalline a été déterminée à partir des données recueillies à l'aide d'un diffractomètre automatique (radiation K_α du cuivre), par application des méthodes directes et affinée par inversion de la matrice complète. Les corrections d'absorption et d'extinction secondaire ont été effectuées. Le cycle benzénique a été traité en groupe rigide, chaque atome étant affecté d'un facteur de température isotrope individuel.

Au cours du dernier cycle d'affinement la variation des paramètres est inférieure à 2 % de leur écart standard. Le facteur de fiabilité R est alors égal à 5,9 % pour les 1 047 réflexions retenues ($I > 3\sigma(I)$).

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION. — Le motif assymétrique est représenté par la figure. L'atome de phosphore d'un motif, distant de plus de 3 Å de tout atome d'autres motifs, implique que le composé, à l'état cristallisé, comporte des entités monomères. Il faut souligner qu'au sein de ces molécules le phosphore est dicoordonné. Ceci est en accord avec les résultats déjà obtenus par RMN de ^{1}H et ^{31}P, spectrométrie de masse, etc.

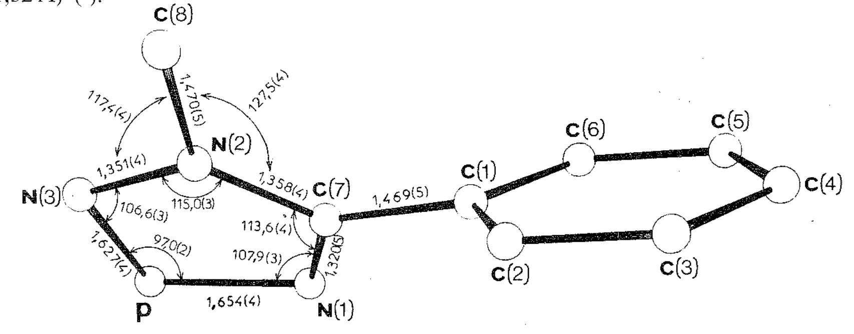
Il faut noter aussi que le cycle triazaphosphole est pratiquement plan, les atomes qui le constituent s'écartant au plus de 0,01 Å. L'azote noté N (2), portant le groupement méthyle, est quasiment sp^2.

L'encombrement respectif des groupements méthyle [C (8)] et phényle entraîne l'ouverture de l'angle C (7)−N (2)−C (8) = 127,5° et une rotation de 48,4° du plan du phényle par rapport à celui du cycle triazaphosphole.

Les longueurs des liaisons peuvent être comparées d'une part à celles des tétrazoles [4] et d'autre part à celles de composés phosphorés cycliques [5] et de

$$(CH_3)_3C-N=P-N\begin{matrix} \diagup C(CH_3)_3 \\ \diagdown Si(CH_3)_3 \end{matrix} \quad [6].$$

On remarque alors que les longueurs de liaison C(7)−N(1) et C(7)−N(2), sensiblement de même valeur (1,32 et 1,36 Å), sont tout à fait comparables à celles trouvées dans le phényl-5 cyanoéthyl-2 diazaphosphole-1.2.3 (1,34 Å) [5] et dans l'amino-5 méthyl-2 tétrazole (1,32 Å) [4].



La molécule de méthyl-1 phényl-5 triazaphosphole-1.2.4.3. Les valeurs des principales longueurs de liaison et des principaux angles sont données avec leurs écarts standards. L'angle dièdre entre les plans des cycles triazaphosphole et benzénique est de 48,4 (2)°.

Par ailleurs les liaisons P−N présentent également des longueurs voisines (1,63 et 1,65 Å) intermédiaires entre celles de la liaison P−N simple (1,77 Å) et double (1,54 Å) dans le motif $-N=P-N<$.

La planéité du cycle triazaphosphole, associée aux valeurs des longueurs de liaisons permettent d'avancer que le système d'électrons Π est, au moins partiellement, délocalisé.

Ce travail, entrant dans le cadre d'une étude systématique du cycle triazaphosphole, sera complété par l'étude structurale du composé isomère, le méthyl-2 phényl-5 triazaphosphole-1.2.4.3; celle-ci fera l'objet d'un prochain mémoire.

(*) Séance du 16 janvier 1978.

(1) Y. Charbonnel et J. Barrans, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 355.

(2) Y. Charbonnel et J. Barrans, 5e *Conférence internationale sur la Chimie des Composés organophosphorés*, Gdansk, 1974.

(3) Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 2039.

(4) J. H. Brydlen, *Acta Crystallogr.*, 8, 1955, p. 211 et 9, 1956, p. 874.

(5) V. G. Andrianov et coll., *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 211, n° 5, 1973, p. 1101.

(6) S. Pohl, *Angew. Chem.*, 11, 1976, p. 687.

J.-P. L. et J. G. : *Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.*, B.P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex*;

Y. C. et J. B. : *Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote*, *Université Paul-Sabatier*, 118, *route de Narbonne*, 31077 *Toulouse Cedex*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse du copolyamide alterné à partir d'acides amino-6 caproïque et amino-12 dodécanoïque.* Note (*) de **Ngoc-Mai Tran** et **Hikaru Sekiguchi,** transmise par M. Georges Champetier.

La grande réactivité de l'ester *p*-nitrophénylique a permis la préparation d'un copolyamide à structure contrôlée à base de deux ω-aminoacides (amino-6 caproïque et amino-12 dodécanoïque). Ce produit a été obtenu par polycondensation de l'(amino-6 capryl) amido-12 dodécanoate de *p*-nitrophényle en solution concentrée dans du trichloro-1.2.4 benzène en présence de tri-*n*-butylamine et à des températures relativement peu élevées (jusqu'à 128°C).

The high reactivity of p-nitrophenyl ester allowed the preparation of a copolyamide having controlled structure involving two kinds of ω*-amino acid units* (6-*aminocaproic and* 12-*aminododecanoic acids*). *This compound was obtained by the polycondensation of p-nitrophenyl aminocaprylamido-dodecanoate in* 1,2,4-*trichlorobenzene solution by the action of tri-n-butylamine at relatively low temperatures* (*up to* 128°C).

INTRODUCTION. — Les esters actifs d'acides α-aminés sont largement employés en synthèse peptidique. Cette technique a été utilisée par H. R. Kricheldorf et collaborateurs qui ont obtenu différents copolyamides alternés à partir d'α-, β- et ω-aminoacides (jusqu'à l'amino-6 caproïque) [(1), (2)] en transformant ces acides en esters triméthylsilyliques. E. Djodeyre a préféré recourir aux esters *p*-nitrophényliques pour préparer des copolyamides alternés à base de N,N' bis(6-aminohexyl) diamides et d'esters adipiques (3). Nous avons choisi cette dernière méthode pour synthétiser le copolyamide alterné constitué de deux aminoacides supérieurs : amino-6 caproïque et amino-12 dodécanoïque.

1. PRÉPARATION DES AMINOESTERS ET DE L'AMINO-AMIDO-ESTER. — Le procédé retenu pour préparer les esters activés des acides amino-6 caproïque et amino-12 dodécanoïque est représenté par le schéma suivant où nous avons adopté les conventions de représentation usuelles :

Nps = *o*-nitrophénylsulfényle $o\text{-}NO_2-C_6H_4-S-$,

Np = *p*-nitrophényle $p\text{-}NO_2-C_6H_4-$,

DCCI = dicyclohexylcarbodiimide,

$$NH_2(CH_2)_nCOOH \xrightarrow{Cl-Nps} Nps-NH(CH_2)_nCO-OH$$

$$\xrightarrow[DCCI]{HONp} Nps-NH(CH_2)_nCO-ONp$$

$$\xrightarrow[THF]{2HCl} HCl,\ H-NH(CH_2)_nCO-ONp$$

où $n=5$ ou 11.

Ce mode de synthèse bien décrit pour les α-aminoacides [(4), (5)] a cependant dû être modifié légèrement dans le cas de la plupart de nos produits; en particulier, le tétrahydrofuranne a été employé comme milieu de réaction sauf pour le dérivé Nps de l'acide amino-6 caproïque.

Les points de fusion ont été mesurés par analyse thermique différentielle.

Chlorhydrate de l'ester p-nitrophénylique de l'acide amino-6 *caproïque* HCl, $H-NH(CH_2)_5CO-ONp$. — *Analyse :* calculé (%), C, 49,92; H, 5,93; N, 9,70; O, 22,16; Cl, 12,27; trouvé (%), C, 49,85; H, 5,93; N, 9,77; O, 22,22; Cl, 12,32; F, 135°C; infrarouge, 1 760 cm^{-1} (carbonyle).

Chlorhydrate de l'ester p-nitrophénylique de l'acide amino-12 *dodécanoïque* HCl, $H-NH(CH_2)_{11}CO-ONp$. — *Analyse :* calculé (%), C, 57,98; H, 7,84; N, 7,51; O, 17,16; Cl, 9,50; trouvé (%), C, 57,86; H, 7,80; N, 7,50; O, 17,20; Cl, 9,60; F, 152°5C; infrarouge, 1 765 cm^{-1} (carbonyle).

L'aminocaprylamido-dodécanoate de *p*-nitrophényle (que nous dénommons amino-amido-ester 6-12) a été préparé en adaptant la méthode de l'anhydride mixte d'α-amino-acides avec le chloroformiate d'isobutyle [(4), (6), (7)], ceci avec quelques modifications au cas de l'acide amino-6 caproïque : l'anhydride mixte a été formé *in situ* dans le diméthylformamide à une température plus élevée (−5°C) et pendant une durée plus longue (30 mn).

$$Nps-NH(CH_2)_5CO-OH+HCl,\ H-NH(CH_2)_{11}COONp$$
$$\xrightarrow[2\ Et_3N]{\text{Chloroformiate d'isobutyle}} Nps-NH(CH_2)_5CO-NH(CH_2)_{11}COONp$$
$$\xrightarrow{2HCl/THF} HCl,\ H-NH(CH_2)_5CONH(CH_2)_{11}COONp$$

Chlorhydrate de l'amino-6 *capryl amido*-12 *dodécanoate de p-nitrophényle* HCl, $H_2N(CH_2)_5CONH(CH_2)_{11}COONp$. — *Analyse :* calculé (%), C, 59,30; H, 8,29; N, 8,64; O, 16,46; Cl, 7,29; trouvé (%), C, 59,49; H, 8,30; N, 8,77; O, 15,56; Cl, 7,82; F, 132°C; infrarouge, 1 765 (carbonyle), 1 655 (amide I), 1 550 cm^{-1} (amide II)

II. POLYCONDENSATION DES ESTERS. — La polycondensation a été effectuée en solution selon la méthode générale de D.F. de Tar et F. H. C. Stewart [(8), (9)] en faisant réagir sous azote les chlorhydrates des esters *p*-nitrophényliques avec une amine tertiaire en excès (20 %) à diverses températures et pour différentes durées

$$n\text{HCl},\ H-NH-R-CO-ONp \xrightarrow[-n\text{HCl},\ NR'_3]{+nNR'_3} H[-NH-R-CO-]_nON_p+(n-1)NpOH$$

avec

$$R=(CH_2)_5,\quad (CH_2)_{11}\quad \text{ou}\quad (CH_2)_5CONH(CH_2)_{11};\qquad R'=Et\ \text{ou}\ Bu.$$

Après refroidissement, le polymère obtenu a été séparé par filtration, lavé 3 fois à l'éthanol puis à l'eau et enfin séché. Il est ensuite dissous dans l'acide formique (polyamide-6,

TABLEAU I

Polycondensation de HCl, $NH_2(CH_2)_5COONp$

Solvant	Amine tertiaire	Concentration (mole/l)	T	Durée	Rdt (%)	η_{inh} (dl/g)	$\overline{M}_V$ ([a])
DMF..........	Et_3N	2,294	25°C	4 jours	Produit soluble dans EtOH		
DMF..........	Et_3N	2,974	25°C	4 jours	45	0,308	1 600
TCB..........	Et_3N	2,974	100°C	8 h	10	0,580	4 300
TCB..........	Bu_3N	2,974	117°C	5 jours	23	0,638	4 900

([a]) Valeurs calculées d'après la formule de K. Hoshino et M. Watanabe (10), abréviations : DMF, diméthylformamide; TCB, trichloro-1.2.4 benzène.

copolyamide—612) ou l'hexafluoro-1.1.1.3.3.3 propanol-2 (polyamide-12) et reprécipité dans l'éther. La viscosité inhérente des polymères a été mesurée en solution dans le *m*-crésol à 25°C pour une concentration de 1 g/100 ml.

Les résultats obtenus pour la polycondensation de l'aminocaproate de *p*-nitrophényle sont consignés dans le tableau I.

Après ces essais portant sur l'aminoester activé et en tenant compte des résultats de E. Djodeyre, F. Carrière et H. Sekiguchi ([3]), nous avons finalement adopté le trichloro-1.2.4 benzène comme milieu de polycondensation et la tri-*n*-butylamine comme agent de déchlorhydratation.

Les résultats que nous avons obtenus pour la polycondensation de l'amino-12 dodécanoate de *p*-nitrophényle sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Polycondensation de HCl. $NH_2(CH_2)_{11}COONp$
dans le trichloro-1.2.4 *benzène avec un excès de* 20 % *en tri-n-butylamine*

Concentration (mole/l)	T (°C)	Durée (jours)	Rdt (%)	η_{inh} (dl/g)	$\overline{M}_n$ ([a])	$\overline{M}_p$ ([b])
1,268	100	3	63	0,343	2 000	6 600
2,399	133	5	90	1,885	25 000	65 000

([a]), ([b]) : valeurs determinées d'après les formules respectives de W. Griehl, D.Ruestem ([11]) et de Z. Tuzar, M. Bohdanecky, R. Puffr et J. Sebenda ([12]).

Enfin nous avons appliqué à la polycondensation de l'amino-amido-ester 6-12 les conditions mises au point précédemment. Toutefois la température de réaction a été limitée à 128°C pour éviter le risque d'une réaction de réarrangement due à l'attaque du groupement amide par l'ester activé.

TABLEAU III

Polycondensation de HCl, $NH_2(CH_2)_5CONH(CH_2)_{11}COONp$
dans le trichloro-1.2.4 *benzène avec un excès de* 20 % *en tri-n-butylamine pendant* 5 *jours*

Concentration (mole/l)	T (°C)	Rendement (%)	η_{inh} (dl/g)
1,677	120	100	0,309
1,102	120	83	0,370
0,5	120	77	0,569
0,5	128	88	0,587
0.5	105	95	0,375

Les copolyamides alternés ont un point de fusion (début de fusion 174°C et pic 193°C pour le polymère brut et 187 et 197°C après hydrolyse et élimination du groupement ester terminal) compris entre ceux des deux homopolyamides correspondants (polyamide-6 : 215 et 223°C; polyamide-12 : 171,5 et 182°C). Le copolyamide statistique fond plus bas (130 et 140°C) que l'homopolymère fondant le plus bas.

Les propriétés physiques de ces copolyamides alternés à base d'acides amino-6 caproïque et amino-12 dodécanoïque ont été étudiées, en particulier par analyse thermique différentielle et par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C. Cette première technique a permis de mettre

en évidence les réactions de transamidification qui se produisent lorsque le copolyamide alterné est chauffé au-delà de son point de fusion et qui conduisent au copolymère statistique.

(*) Séance du 23 janvier 1978.

(1) H. R. Kricheldorf, E. Leppert et G. Schilling, *Makromol. Chem.*, 175, 1974, p. 1705.
(2) H. R. Kricheldorf et G. Schilling, *Makromol. Chem.*, 177, 1976, p. 607.
(3) E. Djodeyre, F. Carriere et H. Sekiguchi, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 833 et *Thèse* de E. Djodeyre, Paris, 1977.
(4) L. Zervas, D. Borovas et E. Gazis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3660.
(5) M. Bodansky et V. du Vignaud, *Biochem. Prep.*, 9, 1962, p. 110.
(6) L. Zervas, I. Photaki, A. Cosmatos et D. Borovas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, (21), 1965, p. 4922.
(7) R.Ledger et F. H. C. Stewart, *Austral. J. Chem.*, 20, 1967, p. 2509.
(8) D. F. de Tar, M. Gouge, W. Honsberg et U. Honsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 988.
(9) F. H. C. Stewart, *Austral. J. Chem.*, 18, 1965, p. 887.
(10) K. Hoshino et M. Watanabe, *Nippon Kagaku Zasshi*, 70, 1949, p. 24.
(11) W. Griehl et D. Ruestem, *Ind. and Eng. Chem.*, 62, (3), 1970, p. 16.
(12) Z. Tuzar, M. Bohdanecky, R. Puffr et J. Sebenda, *Eur. Polym. J.*, 11, (12), 1975 p. 851.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Laboratoire associé au C.N.R.S., n° 24,
École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris,
10, *rue Vauquelin,* 75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Différences entre contacts inter et intramoléculaires dans des solutions de polystyrènes, mises en évidence par des mesures de volume spécifique apparent.* Note (*) de **Jeanne François, Françoise Candau** et **Dominique Sarazin,** présentée par M. Marc Julia.

On a étudié l'influence de la concentration sur le volume spécifique apparent de solutions de polystyrènes dans le benzène en fonction de leur masse moléculaire. Ces résultats préliminaires, montrent que cette variation dépend du régime de concentrations considéré, dilué, semi-dilué ou concentré. Ils mettent en évidence une différence entre les effets des contacts inter et intramoléculaires.

The concentration dependence of the apparent specific volume of polystyrene in benzene is studied as a function of the molecular weight of the polymer. This varies according to the concentration regime considered, diluted, semi diluted or concentrated.

This intermolecular concentration effect is very different from the intramolecular density effect, previously observed.

Dans le cadre d'une étude des volumes spécifiques apparents φ_2 de polystyrènes en solution, deux d'entre nous (1) ont pu montrer que, contrairement à ce qui était généralement admis, φ_2 varie avec la masse moléculaire du polymère, même si celle-ci excède $2 . 10^4$, limite au-delà de laquelle l'influence des hétérogénéités chimiques situées aux extrémités ou au centre de la chaîne est négligeable. Cette variation inattendue a pu, grâce à l'étude simultanée de polymères linéaires et de polymères greffés en peigne ou en étoile, être directement reliée à la densité en segments au centre de la pelote macromoléculaire. La comparaison avec des travaux antérieurs de Scholte (2) qui a étudié la variation de densité de solutions d'un polystyrène dans tout le domaine de concentration, semblait indiquer que les effets de la concentration intramoléculaire sont beaucoup plus importants que ceux de la concentration intermoléculaire. Il nous a donc paru intéressant d'obtenir des données expérimentales supplémentaires.

Partie expérimentale. — Toutes les mesures de densité ont été effectuées à 25°C avec un densimètre automatique « DMAO 2 », équipé d'une cellule au laboratoire (3).

Les masses moléculaires de polystyrènes anioniques de faible polydispersité utilisées figurent au tableau, ainsi que le domaine de concentration étudié. Dans le cas des polymères de faible masse moléculaire, nous avons pu atteindre des concentrations de 60 %, mais pour le polymère 1749 ($M_w = 1,4 . 10^6$), nous avons été limités à l'étude de solutions de concentrations inférieures à 35 %, les problèmes de viscosité rendant difficile l'utilisation de notre appareillage. Encore faut-il préciser que pour $\omega > 15$ %, nous avons préparé des solutions directement dans les seringues d'injection.

Le solvant était, pour nos expériences, du benzène pour spectroscopie « Merck ».

Tableau

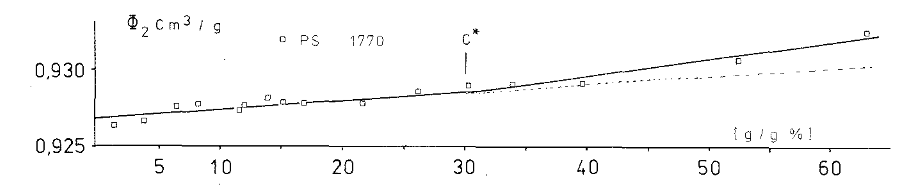
N°	M_w	$d\Phi_2/d_w$	C**	C* (g/cm³)	Domaine de C étudié
1903	$4,9.10^3$	0,003 2	0,086	0,69	0,01-0,35
1770	$1,4.10^4$	0,006 9 0,030	0,037	0,30	0,01-0,65
PS 1	$1,4.10^5$	0,016	0,006 2	0,049	0,01-0,07
1749	$1,4.10^6$	0,029	0,001 0	0,008 2	0,01-0,35

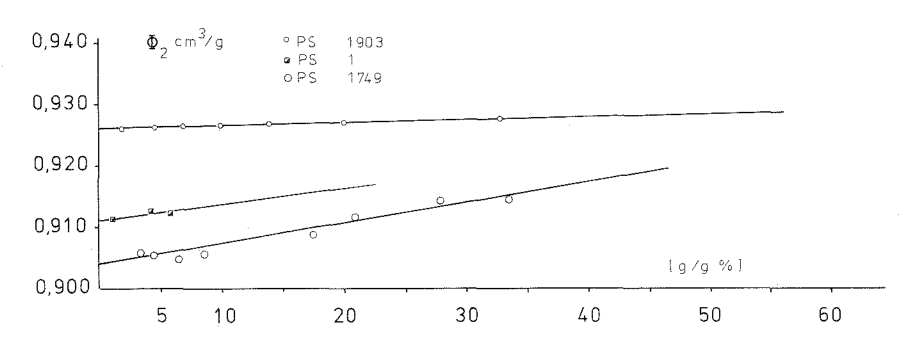
RÉSULTATS. — Le domaine de masses moléculaires des polymères que nous avons étudiés est très étendu, et les différents régimes de concentration, infiniment dilué, dilué et semi-dilué, apparaissent à des concentrations en polymères qui dépendent de la masse moléculaire. On sait en effet que ces trois régimes existent successivement pour $O < C < C^{**}$, $C^{**} < C < C^*$ et au-dessus C^* :

$$C^{**} = \frac{1}{8}\frac{M}{N_A R^3} \quad \text{et} \quad C^* = \frac{M}{N_A R^3}$$

R étant le rayon de giration de la macromolécule.

Les valeurs de ces deux concentrations critiques sont reportées au tableau pour chacun des polymères étudiés.





Pour le polymère 1903, nos mesures correspondent donc au régime infiniment dilué et dilué. Dans le cas du polystyrène 1770, nous couvrons essentiellement les régimes dilué et semi-dilué, tandis que seul le régime semi-dilué est étudié pour le polymère de grande masse 1749.

La figure montre la variation de Φ_2 avec ω, concentration en grammes par gramme du polymère dans la solution. Cette variation est sensiblement linéaire et les pentes moyennes $d\Phi_2/d\omega$ sont données au tableau. Dans le cas du PS 1770, il semble que l'on puisse décomposer la courbe en deux portions de droites, l'une correspondant au régime dilué, l'autre au régime semi-dilué. La valeur $d\Phi_2/d\omega$ obtenue pour le premier régime est proche de celle déterminée pour le PS 1903 (régime dilué) et la deuxième du même ordre de grandeur que celle du polystyrène 1749 (régime uniquement semi-dilué).

A partir de la loi de variation de la densité d'une solution de polystyrène dans le toluène d'une masse de 411000 déterminée par Scholte :

$d = 0{,}861\,78 + 0{,}179\,4\,\omega + 0{,}029\,6\,\omega^2$, à 25°C on peut déduire une valeur de $d\Phi_2/d\omega = 0{,}015$ cm^3/g qui est un assez bon accord avec nos résultats.

Cette étude montre également que l'influence de la concentration intramoléculaire en segments est très supérieure dans tous les cas à celle de la concentration en polymère dans la solution. Si l'on calcule, en effet, à partir des études de J. François et coll., la quantité

$d\varphi_2/d\langle v_3\rangle$, $\langle v_3\rangle$ étant la fraction en volume moyenne du polymère dans la pelote macromoléculaire, on obtient une valeur égale à 1,4 très supérieure à la plus grande valeur : $d\varphi_2/dv_3 = 0{,}034$, v_3 étant la fraction en volume de polymère dans la solution obtenue à partir des résultats précédents.

DISCUSSION ET CONCLUSION. — Ce travail qui constitue une étape préliminaire d'une étude plus systématique des effets de concentrations sur le volume spécifique apparent des polymères en solution, permet d'apporter les informations suivantes :

il semble que la variation de φ_2 avec la concentration dépend du régime de concentration considéré, dilué ou semi-dilué;

les effets de densité intramoléculaires précédemment observés ne peuvent être simplement expliqués à partir des effets de concentration intermoléculaire. Ce résultat paraît d'autant plus intéressant qu'il vient s'ajouter à de nombreuses études, montrant une différence thermodynamique entre contacts inter et intramoléculaires [(4), (5), (6)]. Cet aspect des propriétés des solutions de polymère a été peu étudié théoriquement et reste sur le plan des évidences expérimentales.

(*) Séance du 12 décembre 1977.

(1) J. FRANÇOIS et F. CANDAU, *European. Polym. J.*, 9, 1973, p. 1355; J. FRANÇOIS, F. CANDAU et H. BENOIT, *Polymer.*, 15, 1974, p. 618.

(2) T. G. SCHOLTE, *J. Polym. Sc.*, Phys. Ed., 8, 1970, p. 841.

(3) D. SARAZIN, J. LEMOIGNE et J. FRANÇOIS, *J. Appl. Polym. Sc.* (sous presse).

(4) M. HERT, *Thèse*, Strasbourg, 1974.

(5) F. CANDAU, C. STRAZIELLE et H. BENOIT, *European Polym. J.*, 12, 1976, p. 95.

(6) F. CANDAU, D. DUFOUR et J. FRANÇOIS, *Makromol. Chem.*, 177, 1976, p. 3359.

Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, *rue Boussingault*, 67083 *Strasbourg Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cycloalkénylcyclopropanes fonctionnalisés* Note (*)
de **Jean-Claude Chalchat, Raymond Garry, André Michet** et **Roger Vessière,** présentée par M. Henri Normant.

L'action sur des oléfines électrophiles d'ylures d'allylsulfoxonium obtenus à partir de cyclénones β-chlorées permet l'accès à des cycloalkényl-cyclopropanes fonctionnalisés *cis* et *trans*. Leur identification est réalisée au moyen de la RMN de ^{1}H et de ^{13}C.

Reaction of dimethylsulfoxonium allylides obtained from β-chlorocycloalkenones with electrophilic olefins afforded functionalized cis *and* trans *cycloalkenylcyclopropanes. These compounds are identified by* ^{1}H *and* ^{13}C RMN.

A. Introduction. — Les anions allyliques stabilisés par un atome de soufre sont des réactifs très utilisés en synthèse organique ([1]); à ce type de produits se rattachent les ylures d'allylsulfonium ([2]) et d'allylsulfoxonium [([3]) à ([6])]. Isolés [([7]), ([8])] ou préparés *in situ* ([9]), ces ylures permettent d'accéder facilement aux vinylcyclopropanes lorsqu'on les oppose à une oléfine électrophile :

$(CH_3)_2\overset{+}{S}(O)-\overset{-}{C}H-C=C< \;+\; >C=C<^{Y} \longrightarrow \ldots \longrightarrow (CH_3)_2SO \;+\;$ vinylcyclopropane

Nous avons mis à profit la méthode précédente pour synthétiser divers cycloalkénylcyclopropanes fonctionnalisés afin d'étudier leur thermolyse en systèmes bicycliques :

$(CH_2)_n$ —Δ→ $(CH_2)_n$

n=2 ; 3
X=O ; H,H

B. Synthèse de cycloalkénylcyclopropanes fonctionnalisés. — Nous avons préparé les vinylcyclopropanes **7** (*a*, *b*, *c*), **8** (*a*, *b*, *c*), **9** (*a*, *b*, *c*), **10** (*a*, *b*), **11** (*a*, *b*), **12, 13, 14** et **15** par action de méthylènediméthylsulfoxonium sur les chlorocétones et esters **1** à **6** en présence d'un dérivé acrylique : nitrile acrylique, acrylate de méthyle ou aldéhyde acrylique. Le rendement de la préparation est compris entre 20 et 80 % (tableau I).

C. Identification des produits et stéréochimie du cycle. — Les spectres de RMN ^{1}H et ^{13}C des produits bruts obtenus indiquent la présence d'un mélange des deux vinylcyclopropanes isomères *cis* et *trans* (*cis*/*trans* 25/75). Afin de les identifier, nous les avons séparés par chromatographie sur colonne de silice au moyen d'éluants de polarités croissantes (éther de pétrole-acétate d'éthyle ou hexane-acétate d'éthyle) :

trans (H, H_b, H_a, Y, H) cis (H, Y, H_a, H, H_b)

TABLEAU I

1 $Me_2\overset{+}{S}(O)\overset{-}{C}H_2$
2 $CH_2{=}CH{-}Y$

1 *a* $R_1=R_2=R_3=H$
1 *b* $R_1=R_2=CH_3$; $R_3=H$
1 *c* $R_1=R_2=R_3=CH_3$

$Y=COOCH_3$ **7** *a* (25%) ; **7** *b* (30%) ; **7** *c* (60%)
$Y=CN$ **8** *a* (35%) ; **8** *b* (60%) ; **8** *c* (45%)
$Y=CHO$ **9** *a* (20%) ; **9** *b* (40%) ; **9** *c* (45%)

2 *a* $R_3=H$
2 *b* $R_3=CH_3$

$Y=COOCH_3$ **10** *a* (45%) ; **10** *b* (35%)
$Y=CN$ **11** *a* (18%) ; **11** *b* (18%)

3 $R_3=H$
4 $R_3=C_6H_5$

12 $R_3=H$ (37%)
13 $R_3=C_6H_5$ (52%)

5

14 (18%)

6

15 (77%)

Les isomères *cis* et *trans* ont été caractérisés par leurs spectres de RMN ^1H et ^{13}C (tableau II) :

TABLEAU II

	$\delta_{CH=}$		δ_{COOCH_3}		δ_{CHO}			$\delta_{CH=}$		δ_{COOCH_3}		δ_{CHO}	
	trans	*cis*	*trans*	*cis*	*trans*	*cis*		*trans*	*cis*	*trans*	*cis*	*trans*	*cis*
7 *a*	5,75	5,78	3,62	3,65	–	–	**10** *a*	6,00	6,05	3,70	3,66	–	–
7 *b*	5,83	5,85	3,69	3,61	–	–	**10** *b*	–	–	3,72	3,62	–	–
7 *c*	–	–	3,68	3,63	–	–	**11** *a*	6,05	6,05	–	–	–	–
8 *a*	5,85	5,93	–	–	–	–	**11** *b*	–	–	–	–	–	–
8 *b*	5,85	5,86	–	–	–	–	**12**	5,48	5,72	3,77	3,54	–	–
8 *c*	–	–	–	–	–	–	**13**	–	–	3,66	3,60	–	–
9 *a*	5,89	5,98	–	–	9,26	9,04	**14**	–	–	3,71	3,68	–	–
9 *b*	5,92	6,05	–	–	9,26	9,00	**15**	–	–	3,71	3,63	–	–
9 *c*	–	–	–	–	9,36	9,24	–	–	–	–	–	–	–

11 *a* et **11** *b* Identifiés par ^{13}C compte tenu du rapport 75/25 des deux isomères.

En RMN ^1H nous avons fait appel aux critères suivants :

– déplacement chimique du proton éthylénique;

– déplacement chimique des protons de la fonction Y (ester ou aldéhyde);

– constantes de couplage J_{AB} des protons portés par les carbones substitués du cycle en C_3.

Sachant que chez les dérivés cyclopropaniques J_{AB} *cis* > J_{AB} *trans* ([10]), la stéréochimie des composés **8** *c*, **10** *b*, **13** et **15** a pu être attribuée sans ambiguïté :

8 *cis* J_{AB} = 9,2 Hz, **8** *c trans* J_{AB} = 4,6 Hz,
10 *b cis* J_{AB} = 9,8 Hz, **10** *b trans* J_{AB} = 4,6 Hz,
13 *cis* J_{AB} = 8,8 Hz, **13** *trans* J_{AB} = 4,4 Hz,
15 *cis* J_{AB} = 9,4 Hz, **15** *trans* J_{AB} = 4,5 Hz.

Pour tous ces composés on observe un rapport *cis/trans* voisin de 25/75 en accord avec ([7]) et ([9]).

Par ailleurs, chez les dérivés **10** *b*, **13** et **15** on note un déplacement chimique des protons du méthyle de la fonction ester plus élevé chez l'isomère *trans*; cette observation, en accord avec des résultats antérieurement publiés ([11]), confirme les stéréochimies proposées. Nous avons utilisé ce dernier critère pour différencier les isomères de **7** *c* et **9** *c* attribuant la configuration *trans* au produit dont les protons de la fonction ester **7** *c* ou aldéhyde **9** *c* sont les plus déblindés; cette assignation est, en outre, appuyée par la valeur du rapport *cis/trans* = 25/75.

La stéréochimie des cyclopropanes **7** *a*, **7** *b*, **8** *a*, **8** *b*, **9** *a*, **9** *b*, **10** *a* et **12** a été établie en tenant compte des précédents critères et, en outre, de la valeur du déplacement chimique du proton éthylénique, lequel est toujours moins déblindé chez l'isomère *trans* ([7]).

La complexité des spectres RMN ^1H de **11** *a* et **11** *b* ne permettant pas une détermination de configuration, nous avons fait appel à la RMN ^{13}C. Pour tous les cycloalkénylcyclopropanes dont la stéréochimie nous était connue, nous avons observé un déplacement chimique plus élevé pour les carbones C_1 et C_2 du petit cycle chez le dérivé *trans* par rapport à l'isomère *cis* (cette étude sera publiée ultérieurement). Nous avons utilisé cette observation pour l'attribution de la stéréochimie des cyclopropanes **11** *a* et **11** *b* (δ en parties par million dans $CDCl_3$) :

	C_1 trans	C_1 cis	C_2 trans	C_2 cis
11a	25,7	22,8	15,7	15,4
11b	22,0	19,8	13,6	12,7

Synthèse des matières premières. – Les chloro-3 cyclène-2 ones **1** *a*, **1** *b*, **1** *c*, **2** *a* et **2** *b* ont été obtenues à partir des cyclohexanediones-1.3 et cyclopentanediones-1.3 correspondantes par action du chlorure d'oxallyle ([12]).

Les chlorocyclénones **3** et **4** sont préparées à partir des diones-1.3 correspondantes suivant la méthode de Strong ([13]).

Le composé **5** est obtenu en deux étapes ([14]) et ([15]) à partir de l'éthoxy-carbonyl-2 cyclohexanone. Le substrat **6** est préparé à partir de formyl-1 chloro-2 cyclopentène ([16]).

Mode opératoire général de la synthèse des cycloalkénylcyclopropanes. – Dans un réacteur, on introduit, sous courant d'azote, 0,1 mole d'hydrure de sodium en dispersion dans l'huile. Après extraction de l'huile par 3 fois 10 ml d'éther de pétrole, le résidu est séché sous vide. On ajoute ensuite 0,1 mole d'iodure de triméthylsulfoxonium puis 100 ml de DMSO.

Le dégagement d'hydrogène terminé, on introduit sous agitation 0,05 mole de cyclénone chlorée; après 3 h de réaction à température ambiante, on additionne lentement 0,05 mole d'oléfine activée. Le mélange est alors traité de façon classique (hydrolyse, extraction, lavage, séchage).

(*) Séance du 23 janvier 1978.

(1) J. F. BIELLMANN et J. P. DUCEP, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 5861.

(2) (*a*) B. M. TROST et L. S. MELVIN Jr, *Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 3, 1971, p. 1; (*b*) B. M. TROST, *Organic Sulfur Chemistry*, C. J. M. STIRLING, éd., Butterworths, London et Boston, 1975, p. 247.

(3) C. KAISER, B. M. TROST, J. BEESON et J. WEINSTOCK, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3972.

(4) J. IDE et Y. KISHIDA, *Chem. Pharm. Bull.*, 16, 1968, p. 784.

(5) (*a*) Y. TAMURA, T. NISHIMURA, J. EIHO et T. MIYAMOTO, *Chem. and Ind.*, 1971, p. 1199; (*b*) Y. TAMURA, T. MIYAMOTO, T. NISHIMURA et Y. KITA, *Tetrahedron Lett.*, 1973, p. 2351; (*c*) Y. TAMURA, T. MIYAMOTO, T. NISHIMURA, J. EIHO et Y. KITA, *J. C. S. Perkin I*, 1974, p. 102.

(6) (*a*) J. P. MARINO et T. KANEKO, *Tetrahedron Lett.*, 1973, p. 3975; (*b*) J. P. MARINO et T. KANEKO, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 3175.

(7) Y. TAMURA, T. MIYAMOTO, H. KIYOKAWA et Y. KITA, *J. C. S. Perkin I*, 1974, p. 1125.

(8) J. P. MARINO et T. KANEKO, *Tetrahedron Lett.*, 1973, p. 3971.

(9) D. BRULE, J. C. CHALCHAT et R. VESSIÈRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

(10) H. BOOTH, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, J. W. EMSLEY, J. FEENEY et L. H. SATELIFFE, éd., 5, 1969, p. 149, Pergamon Press, Oxford-London-New York.

(11) R. SEUX, *Thèse de Doctorat d'État*, Université de Rennes, 1974.

(12) R. D. CLARK et C. H. HEATHCOCK, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 636.

(13) J. G. STRONG, Brevet U.S. 3.852.357, 3 décembre 1974.

(14) SNYDER, *Organic Synthesis*, John Wiley and Sons Inc., New York coll., 1943, 2, p. 531.

(15) M. MOUSSERON et R. JACQUIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 648.

(16) W. ZIEGENBEIN et W. LANG, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 2743.

Groupe de Recherche de Chimie organique 2, U.E.R. Sciences exactes et naturelles, Ensemble universitaire des Cézeaux, B. P. n° 45, 63170 *Aubière*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Mise au point d'une méthode de mesure de la capacité différentielle de la double couche électrique à l'interface métal-solution de détergents anioniques en milieu hydrocarbure.* Note (*) de **Jean Briant** et **Jean-Claude Hipeaux,** présentée par M. Edmond-A. Brun.

En milieu hydrocarbure, certains organo-sels sont ionisés et s'adsorbent sur les métaux, provoquant l'existence d'une double couche électrique à l'interface. Une technique de mesure des capacités différentielles est décrite. Elle est fondée sur l'étude du début de la courbe de charge de la double couche et applicable aux milieux de très faible conductivité. Quelques exemples de résultats sont donnés.

In a hydrocarbon medium, various organo-salts are ionized and become adsorbed on metals, thus creating an electrical double layer at the interface. A technique is described for measuring differential capacities, based on an analysis of the charge curve of the double layer. This technique can be used for very weak-conductivity media. Some examples and results are given.

L'existence d'une double couche électrique à l'interface solide-solution d'organo-sel en milieu hydrocarbure est un fait connu, mis en évidence par des phénomènes électrocinétiques ([1]).

Pour étudier cette double couche à l'interface métal-huile lubrifiante, nous avons voulu déterminer la variation de sa capacité différentielle en fonction de deux paramètres : polarisation du métal à étudier, concentration en produits actifs dans le *n*-heptane. Les solutions de sulfonate ou de phénate de calcium dans un hydrocarbure aliphatique ont des conductances nettement inférieures à $10^{-5}\,\Omega^{-1}.\mathrm{m}^{-1}$.

Une méthode de mesure de cette capacité différentielle valable pour des solutions de très faible conductivité et fonctionnant sur électrode métallique solide, a été élaborée.

MESURE DES CAPACITÉS DIFFÉRENTIELLES EN MILIEU HYDROCARBURE SUR ÉLECTRODE MÉTALLIQUE SOLIDE. — La méthode utilisée est basée sur l'étude du début de la courbe de charge de la capacité créée par la double couche électrique (courbe potentiel transitoire-temps) et utilise la superposition d'une tension carrée à une tension de polarisation continue maintenue constante.

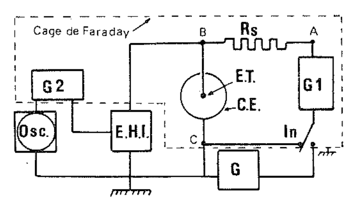


Fig. 1. — Circuit expérimental. G, générateur de signaux carrés; G_1, circuit de polarisation de la cellule; G_2, contre tension utilisée pour faciliter le cadrage du spot sur l'oscilloscope; R_s, résistance en série; E.T., électrode de travail ($S = 0{,}6\ \mathrm{cm}^2$); C.E., contre électrode cylindrique; In, inverseur permettant le réglage de la tension de polarisation ou la mise dans le circuit du générateur alternatif; E.H.I., électromètre utilisé comme adaptateur d'impédance ($Z > 2.10^{14}\,\Omega$); Osc, Oscilloscope.

Le schéma du circuit expérimental est représenté sur la figure 1, ses principales caractéristiques sont explicités en légende. Le rapport des surfaces entre les deux électrodes

étant d'environ 150, on néglige l'impédance de la contre-électrode par rapport à celle de l'électrode de travail constituée par le métal à étudier. La résistance R_s, placée entre le générateur de signaux carrés et l'électrode de travail, est supérieure à la résistance de la solution R_e, et permet le contrôle de la cinétique de charge du condensateur formé par la double couche électrique à l'interface métal-solution.

ÉTUDE DU CIRCUIT ÉQUIVALENT. — En l'absence de transfert de charge à l'interface, le schéma électrique équivalent à la cellule expérimentale et au circuit électrique, est proposé sur la figure 2. Une tension carrée, d'amplitude E_i, est imposée aux bornes du circuit et l'évolution de la tension E_c, aux bornes de la cellule, est suivie. En posant $R = R_s + R_e$, l'étude de ce circuit revient à celle de la charge d'un condensateur imparfait au travers d'une résistance en série [2].

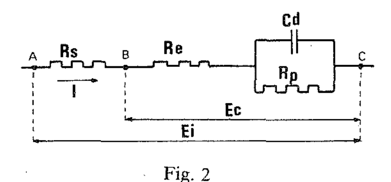


Fig. 2

En ce cas, la valeur de la tension E_c aux bornes de la cellule est liée à la capacité différentielle C_d par

(1) $$E_c = E_i\left(1 - \frac{R_s}{R+R_p}\left\{1 + \frac{R_p}{R}\exp\left[\frac{-(R+R_p)\,t}{R\,R_p\,C_d}\right]\right\}\right).$$

Le développement limité de l'exponentielle permet d'établir la relation suivante, valable pour le début de la charge du condensateur où E_c est fonction linéaire du temps

(2) $$E_c = E_i - \frac{R_s E_i}{R+R_p} - \frac{R_p R_s E_i}{R(R+R_p)} + \frac{R_s E_i\, t}{R^2 C_d}.$$

La résistance de polarisation de la double couche R_p est supposée constante dans le domaine des tensions de polarisation étudiées. En dérivant E_c par rapport au temps et en remplaçant R par sa valeur, il vient

(3) $$C_d = E_i \times \frac{R_s}{(R_s+R_e)^2} \times \frac{dt}{d\,E_c},$$

où dt/dE_c représente l'inverse de la pente de la droite de début de charge de la double couche. Pour $R_s \gg R_e$, cette expression correspond à celle proposée par McMullen et Hackerman [3] :

(4) $$C_d = \frac{E_i}{R_s} \times \frac{dt}{dE_c}.$$

Dans la pratique, on mesure la résistance de la solution R_e, on impose E_i et R_s et on choisit la fréquence de la tension carrée imposée de façon à obtenir la droite de début de charge du condensateur. Dans nos expériences la fréquence est comprise entre 0,1 et 10 Hz. Sur l'écran d'un oscilloscope cathodique, on observe $E_c = f(t)$ linéaire d'après (2) et à partir de la pente, on détermine $dt/d\,E_c$. La rupture de trace observée entre les réponses aux impulsions

négatives et positives du signal carré correspond à la chute ohmique due à la résistance de la solution.

Résultats expérimentaux. — Nos premiers résultats portent sur l'étude d'alkylaryl-sulfonate ou d'alkylarylphénate de calcium mis en solution dans du n-heptane fraîchement percolé sur gel de silice. On pense que ces additifs s'ionisent suivant le schéma

$$Ca(RSO_3)_2 \rightleftarrows CaRSO_3^+ + RSO_3^-$$

et que ce sont les ions résultants qui, en venant se fixer à l'interface, sont à l'origine de la double couche électrique que nous étudions. La dissociation s'arrête à ce premier stade, car il est peu probable que l'ion métallique existe à l'état libre en milieu hydrocarbure. Par contre, des micelles chargées peuvent exister.

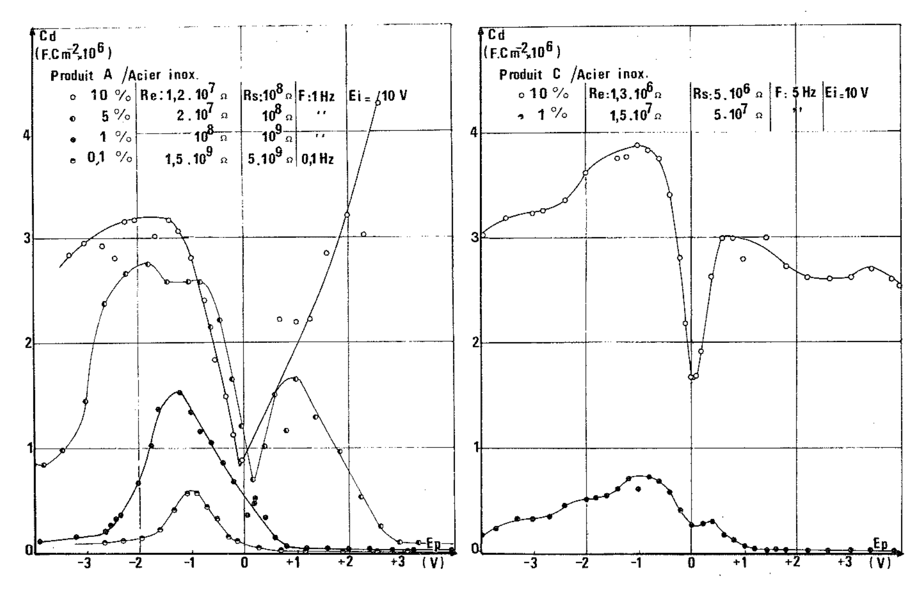


Fig. 3. — Sulfonate de calcium.

Fig. 4. — Phénate de calcium.

Les figures 3 et 4 donnent un exemple de tracé des courbes de capacité différentielle obtenu en fonction de la polarisation, sur électrode d'acier inoxydable, pour un sulfonate et un phénate de calcium étudiés à différentes concentrations dans l'heptane.

On constate que les niveaux de capacité ainsi déterminées, de l'ordre du microfarad . cm^{-2} sont proches des valeurs obtenues par des produits semblables en milieu aqueux ([4]).

Dans l'ensemble de ces essais, le potentiel de polarisation E_p est le potentiel pris par l'électrode de travail, de petite surface par rapport à une contre électrode de grande surface jouant le rôle d'électrode de référence pour une concentration donnée. La mise au point d'un système de référence standard serait donc utile pour comparer les courbes correspondant aux différentes concentrations.

La charge de l'électrode est un paramètre significatif de l'adsorption. Les courbes de charge $\sigma^M = f(E_p)$ peuvent être obtenues à partir de l'intégration par pas, des courbes $C_d = f(E_p)$:

$$\sigma^M = \int_{E_z}^{E} C_d \, dE. \tag{5}$$

Cette intégration nécessite la connaissance du potentiel de charge nulle E_z sur lequel nous ne possédons pas de donnée chiffrée.

Nos travaux se poursuivent en s'orientant vers la détermination de ce potentiel et vers la mise au point d'un système de référence standard.

(*) Séance du 6 février 1978.

(1) J. Briant, *Les phénomènes électrocinétiques en milieu hydrocarbure et l'épaisseur de la double couche* (*Thèse*, Paris, 1961 dans *Revue I.F.P.*, 16, nos 6, 7-8, 1961).

(2) A. Busson, *Lois générales de l'électrocinétique*, II, Masson, Paris, 1962.

(3) J. J. McMullen et N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 341-346.

(4) B. B. Damaskin, A. V. Nikolaeva Fedorovich et R. V. Ivanova, *Russian J. Phys. Chem.*, 34, n° 4, 1960, p. 424-430.

Institut français du Pétrole, Division Applications,
1 *et* 4, *avenue de Bois-Préau*, B.P. n° 311, 92506 *Rueil-Malmaison Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Dosage de l'oxygène dissous par la méthode d'électrochimie en couche mince*. Note (*) de **Danielle Dutil** et **Christian Fiaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Ce travail utilise une technique d'électrochimie en couche mince pour doser l'oxygène dissous au moyen du tracé des courbes intensité-potentiel sur électrode de platine. On donne le principe de la méthode, le mode opératoire, ainsi que les résultats obtenus pour une couche mince de solution à différents pH : milieux acide, neutre et basique.

In this work, dissolved oxygen concentration was determined in thin layers of solution by employing linear potential voltammetry with a platinum electrode. The principle of this method, the operating devices as well as the working curves for a thin layer of solution in acid, neutral and basic conditions are given.

La corrosion atmosphérique peut être étudiée à l'aide de l'électrochimie en couche mince ([1]). L'oxygène est un des principaux facteurs responsables de ce type de corrosion. Nous avons cherché à mettre au point une méthode de dosage de l'oxygène dans une couche mince d'électrolyte formée à la surface d'un métal.

PRINCIPE. — La cellule électrochimique classique est remplacée par une cellule, construite selon le modèle conçu par M. Caude et V. Plichon ([2]), de géométrie telle que les espèces chimiques sont confinées dans une couche mince de 80 µm d'épaisseur.

Dans ces conditions, il n'y a pas de diffusion semi-infinie. Étant donné la faible quantité de réactifs présents dans l'électrolyte, la plupart de ces réactifs seront totalement transformés lors du tracé d'une caractéristique courant-tension.

En particulier, une espèce électroréductible comme l'oxygène sera totalement réduite avec apparition d'un pic cathodique d'intensité.

Des équations telles que :

$$(1) \qquad i_p = \frac{n^2 F^2 V(-r) C^0_{ox}}{4RT} \quad \text{pour une réaction réversible,}$$

$$(2) \qquad \left\{ \begin{array}{l} i_p = \dfrac{\alpha n_a n F^2 V(-r) C^0_{ox}}{eRT} \quad \text{pour une réaction irréversible,} \\ \qquad e = 2{,}718, \end{array} \right.$$

où n, n_a, α représentent le nombre total d'électrons, le nombre d'électrons échangés dans l'étape déterminante de la réaction, le coefficient de transfert; C^0_{ox}, V, r, la concentration initiale en oxydant, le volume de la solution, la vitesse de déroulement du potentiel, établissent une relation de proportionnalité entre la concentration de l'espèce réduite et la hauteur du pic de réduction. Ces équations sont à la base du présent travail de dosage de l'oxygène en solution de sulfate de sodium 0,1 M à différents pH.

Le dosage de l'oxygène se trouve compliqué par une difficulté liée à l'existence d'une couche d'oxyde à la surface de l'électrode de platine ([3]), dont la réduction intervient simultanément avec celle de l'oxygène. En négligeant un certain nombre d'étapes intermédiaires, on peut schématiser la réduction de l'oxygène et de l'oxyde de platine, en milieu acide, par les réactions suivantes, faisant intervenir l'eau oxygénée comme intermédiaire plus ou moins stable :

$$(3) \qquad (O_2)_{ads} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow (H_2O_2)_{ads}$$

sur les sites nus, H_2O_2 est décomposé par un mécanisme électrochimique de cellules locales;

$$(4) \qquad (H_2O_2)_{ads} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$

sur les sites PtO, H_2O_2 peut réagir chimiquement avec le film d'oxyde;

$$(5) \qquad (H_2O_2)_{ads} + PtO \rightarrow Pt + O_2 + H_2O.$$

Étant donné l'impossibilité de séparer, *a priori*, les deux vagues de réduction, nous avons décidé de former galvanostatiquement, de manière reproductible, l'oxyde de platine et de réduire la totalité oxyde-oxygène.

Ward et coll. [4] ont montré que cette formation galvanostatique de l'oxyde de platine est décrite par l'équation :

$$i = i_0 \exp[\alpha(E - E_0)]/d,$$

reliant la densité de courant i et l'épaisseur d de la couche d'oxyde. L'évolution du potentiel anodique du platine en fonction du temps à courant constant (*fig.* 1) présente entre 1,0 et 1,5 V/ENH [5] une région linéaire attribuée à la formation de l'oxyde de platine. A partir du point N, la courbe s'incurve. Le potentiel varie selon le logarithme du temps. L'oxygène commence à se former. Cette réaction de formation de l'oxygène devient alors déterminante.

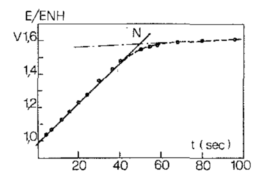


Fig. 1. — Variation du potentiel avec le temps à courant constant $i = 2.10^{-5}$ A.cm^{-2} en solution 2 N H_2SO_4.

MODE OPÉRATOIRE. — Après avoir nettoyé l'électrode de platine par trois impulsions anodiques et cathodiques successives et afin d'obtenir une couche d'oxyde de platine d'épaisseur reproductible, on impose, à température et pH constants, une densité de courant constante à l'électrode pendant un temps donné à l'aide d'un montage intensiostatique. Ce temps correspond à la région linéaire de la courbe $E = f(t)$ (*fig.* 1) qui est enregistrée simultanément.

Après interruption du courant anodique, la courbe $i = f(E)$ de réduction de l'oxyde et de l'oxygène contenu dans la couche mince est tracée. La vitesse de déroulement du potentiel est de 2,5 mV/s.

La concentration en oxygène dans la couche mince a été préalablement mesurée au moyen d'un doseur de type polarographique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Les résultats du dosage en solution aqueuse de sulfate de sodium à différents pH, donnés sur la figure (3), vérifient la relation linéaire établie par les équations (1) et (2) entre l'intensité du pic de réduction de l'oxygène et la concentration de cette espèce dans la couche mince.

A pH acide, les courbes intensité-potentiel présentent un seul pic (*fig.* 2), caractéristique de la réduction globale oxygène-oxyde de platine. L'extrapolation à concentration nulle en oxygène C^0_{ox} correspond à l'intensité nécessaire à la réduction de l'oxyde de platine, ce que nous avons vérifié en traçant la courbe $i = f(E)$ en solution désaérée. Nous retrouvons la même intensité de pic pour la réduction de l'oxyde.

A pH neutre et basique, la courbe $i = f(E)$ présente deux pics (*fig.* 2) : le premier, dont l'intensité est indépendante de la concentration d'oxygène et que nous avons attribué à la réduction de l'oxyde de platine; le second, d'intensité proportionnelle à la concentration en oxygène. C'est cette dernière valeur de l'intensité que nous avons portée sur le graphe de la figure (3).

Le dédoublement d'un pic unique en deux pics en fonction du pH a déjà été signalé par V. Plichon et E. Laviron ([6]) dans une étude en électrochimie en couche mince pour le cas de réactions successives faisant intervenir une espèce intermédiaire capable de se dismuter. Dans notre cas, l'existence des réactions (3) et (5) suggère que l'eau oxygénée pourrait être cet intermédiaire. Une telle hypothèse doit être considérée avec prudence, étant donné la complexité du système représenté par les équations (3) et (5) comparée à l'étude théorique citée en référence.

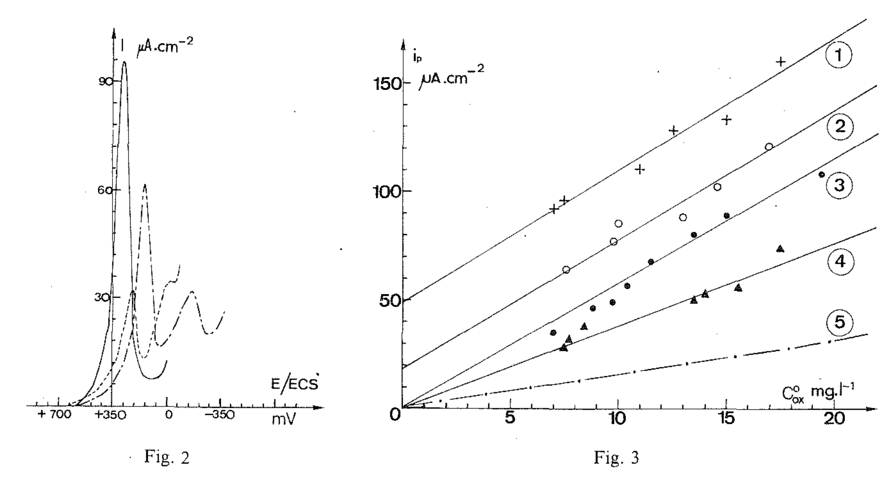


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Courbes intensité-potentiel de réduction de l'oxygène et de l'oxyde de platine en couche mince, en solution Na_2SO_4 0,1 M à différents pH, pour une concentration initiale en oxygène de 7,6 mg.l^{-1}. –——–, milieu acide pH 1,92; –——–, milieu neutre tamponné pH 5,75; — — —, milieu basique pH 9,32.

Fig. 3. — Relation entre l'intensité du pic de réduction et la concentration initiale en oxygène. (1) pH 1,92; (2) pH 3,02; (3) pH 9,32; (4) pH 5,75 solution tamponnée; (5) droite théorique pour une réaction irréversible.

Une autre hypothèse expliquant le dédoublement du pic pourrait être que la nature des étapes successives de la réduction de l'oxygène et de l'oxyde de platine change en fonction du pH.

L'écart de pente que l'on peut observer sur la figure 3 entre les droites expérimentales et la droite théorique tracée à partir de l'équation (2) en prenant α égal à 0,5, n_a à 1, n à 4, nous a conduits à calculer le nombre d'électrons échangés lors du processus de réduction de l'oxygène. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

pH	$n_a n$	pH	$n_a n$
1,92	8,6	5,75	5
3,02	7,9	9,32	7,7

En considérant que quatre électrons sont au total échangés lors du processus de réduction de l'oxygène et de l'oxyde de platine, le produit nn_a calculé à partir des valeurs expérimentales du courant de pic donne pour des pH acides et basiques, deux électrons pour l'étape déterminante et un peu plus d'un électron dans le cas du pH neutre, ce qui est peu vraisemblable.

Il semble que les équations (1) et (2) ne rendent pas compte dans notre cas de la réalité du processus étudié de réduction simultanée de l'oxygène et de l'oxyde de platine, bien que la relation linéaire entre i_p et la concentration en oxygène indiquée par ces équations ait été vérifiée.

(*) Séance du 13 février 1978.

(1) C. Fiaud et F. Tirbonod, *Corrosion Industrie*, n° 615, novembre 1976, p. 388.
(2) M. Caude et V. Plichon, *J. Electroanal. Chem.*, 33, 1971, p. 329-337.
(3) J. P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience publishers, p. 15-47; 81-97; 117-129.
(4) T. Ward, A. Damjanovic, E. Gray et Mo'jea, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1976, p. 1599.
(5) ENH, électrode normale à hydrogène.
(6) V. Plichon et E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 71, 1976, p. 146-156.

Laboratoire de Corrosion, C.N.R.S. L.A. 216,
E.N.S.C.P., 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75231 *Paris Cedex* 05.

MÉTALLURGIE. — *Modèle théorique de la formation des textures de laminage à froid. Critères de stabilité d'une texture.* Note (*) de **André Spolidor** et **Claude Goux,** présentée par M. Paul Bastien.

Chaque composante de la texture d'une tôle laminée à froid peut-être caractérisée par l'orientation d'un cristal. Au cours du laminage, la déformation d'un cristal met en jeu plusieurs systèmes de glissement; ce cristal s'oriente alors de telle manière que la déformation fasse intervenir de préférence les glissements correspondant à de grandes valeurs de la cision. On constate qu'à l'équilibre les cisions correspondant aux systèmes actifs sont d'une part égales entre elles en module et d'autre part maximales relativement aux rotations du cristal qui conservent l'égalité des cisions. La valeur commune de la cision caractérise alors la probabilité d'apparition dans le polycristal laminé de la composante de la texture représentée par le cristal. Ces considérations permettent d'établir trois critères auxquels satisfont les différentes composantes de textures de laminage à froid.

Each component of the texture of a cold rolled sheet can be characterized by the orientation of a crystal. During the rolling process the deformation is achieved by the combination of several glide systems; the crystal reorients itself in such a way that the deformation involves preferential glide systems corresponding to high values of the shear stresses. At equilibrium the shear stresses corresponding to the active systems are on one hand equal in modulus and on the other hand maximum with regard to the rotations of the crystal which respect the equality of the shear stresses. The common value of these stresses characterizes the probability of the corresponding component of the texture in the rolled polycrystal. Three criteria which can be derived from these considerations are obeyed by the components of the cold rolling textures.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'interprétation des textures de laminage à froid. Dans l'ensemble, les auteurs ont étudié comment tourne le réseau cristallin au cours du laminage et ils ont cherché les orientations stables des cristaux, c'est-à-dire celles qui ne changent pas pendant la déformation [(1) à (10)]. Ce type de raisonnement est toutefois basé sur d'importantes approximations du fait qu'il respecte seulement ou bien la continuité des contraintes entre les cristaux (principe de Sachs) ou bien la continuité de la déformation (principe de Taylor); de plus, il ne tient pratiquement aucun compte de l'écrouissage.

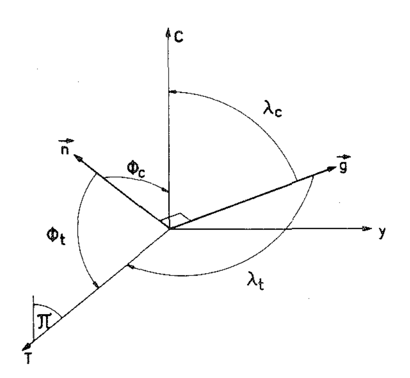


Fig. 1. — Repérage en position d'un système de glissement $(\vec{n}, \vec{g})$ dans le trièdre TyC. (π) est le plan défini par la direction C normale au plan de la tôle et par la direction T de laminage.

L'examen des figures de pôles de tôles laminées à froid nous a suggéré une interprétation simple des textures qui n'exige pas une étude détaillée du processus de leur formation (11).

La composante $\{hkl\}\langle uvw\rangle$ d'une texture caractérise en général l'orientation de quatre cristaux symétriques deux à deux par rapport au plan de la tôle et au plan de laminage, ce nombre étant divisé par deux chaque fois que l'un de ces plans coïncide avec un plan de

symétrie d'un cristal. Au cours du laminage, un cristal correspondant à la texture $\{hkl\}$ $\langle uvw \rangle$ ne peut se déformer suivant un seul système de glissement. Nous avons constaté que dans un tel cristal à l'équilibre, les cisions de glissement des divers systèmes actifs sont égales entre elles en module. Le calcul a été effectué pour les principales textures des métaux de structure C.C. ou C.F.C. à savoir :

structure C.C. : $\{001\}\langle 110 \rangle$, $\{111\}\langle 112 \rangle$, $\{112\}\langle 110 \rangle$;

structure C.F.C. : $\{112\}\langle 111 \rangle$, $\{110\}\langle 112 \rangle$, $\{110\}\langle 001 \rangle$.

Suivant une hypothèse classique, nous avons admis que la contrainte hydrostatique n'a pas d'influence et que les contraintes agissant sur la tôle équivalent à une contrainte réduite de compression $+C$ normale à la tôle et à une contrainte réduite de traction $-C$ dans la direction de laminage.

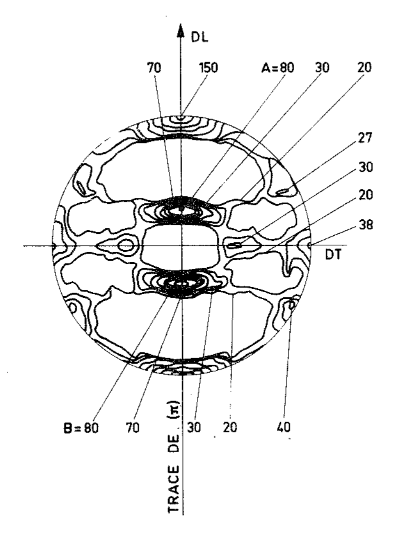


Fig. 2. — Figure de pôle $\{110\}$ du fer de haute pureté laminé à la température ambiante avec une réduction en épaisseur de 90 %.

Avec les notations de la figure 1 où (π), $\vec{n}$ et $\vec{g}$ désignent respectivement :

(π), le plan de laminage;

$\vec{n}$, la normale à un plan de glissement;

$\vec{g}$, la direction de glissement, un calcul facile montre que la cision τ suivant $\vec{g}$ a pour valeur :

$$\tau = C(\cos \lambda_c \cos \varphi_c - \cos \lambda_t \cos \varphi_t).$$

Pour chacune des textures mentionnées précédemment, on a classé les valeurs de $m = \tau/C$ correspondant aux divers systèmes de glissement. La plus grande valeur correspond toujours à plusieurs systèmes dont on peut penser qu'ils sont effectivement actifs. Nous aboutissons ainsi au :

Critère n° 1. — Une texture $\{hkl\}$ $\langle uvw \rangle$ correspond à plusieurs systèmes de glissement actifs dans un même cristal pour lesquels les cisions de glissement sont égales en module. Cette valeur commune des cisions est appelée Θ.

Une telle texture est caractérisée par un rapport $m = \Theta/C$ bien déterminé. Dans le métal laminé, cette texture est d'autant plus abondante que m est plus élevé.

D'autre part, en effectuant la projection stéréographique des cristaux correspondant à diverses textures stables, nous avons constaté que dans la grande majorité des cas le plan de laminage (π) contient :

– soit les normales $\vec{n}$ aux plans de glissement;

– soit les directions de glissement $\vec{g}$.

Le premier cas apparaît dans les figures de pôle $\{110\}$ des métaux cubiques centrés si l'on observe que les plans $\{110\}$ réflecteurs des rayons X sont aussi des plans de glissement : les zones de grande intensité A et B de la figure 2 sont donc également des zones de

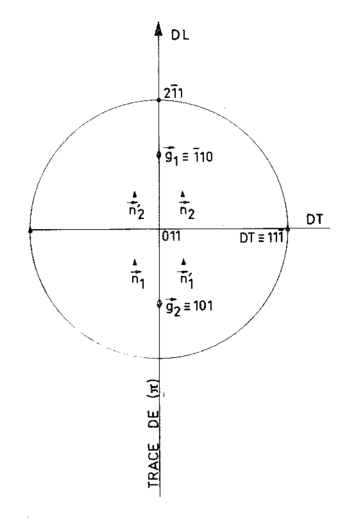


Fig. 3. – Diagramme stéréographique de la composante $\{110\}\langle 112\rangle$ de la texture type « laiton α ».

concentration en normales $\{110\}$ à des plans de glissement que l'on peut supposer actifs. La même remarque s'applique également aux figures de pôle $\{111\}$ des métaux cubiques à faces centrées, les plans $\{111\}$ étant à la fois plans de réflexion et plans de glissement.

Le second cas est illustré par la texture du type « laiton α » soit $\{110\}\langle 112\rangle$ pour laquelle des directions de glissement que l'on peut supposer actives, $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_2$ viennent dans le plan (π) comme le montre la figure 3.

On peut démontrer par le calcul (recherche d'extrema liés) que cette appartenance au plan (π) d'éléments de glissement (normales aux plans et directions) est liée à l'obtention de valeurs maximales de la cision pour les systèmes de glissement concernés. On en déduit que dans un cristal qui se réoriente, les cisions tendent à devenir maximales, un élément de glissement au moins venant dans le plan (π). Ceci nous conduit au :

Critère n° 2. – Dans le cristal en équilibre, la cision commune Θ est maximale. Cette condition peut être réalisée par la présence d'éléments de glissement dans le plan (π).

A partir des deux critères précédents, il est possible de calculer *a priori* les textures stables. Mais on constate alors que si une texture $\{hkl\}\langle uvw\rangle$ satisfait à ces critères il en est de même de $\{uvw\}\langle hkl\rangle$, passer de l'une à l'autre revenant à permuter λ et φ dans l'expression de τ. Or, le comportement d'un cristal au cours d'un essai de compression

montre que la normale à un plan de glissement a tendance à se rapprocher de la direction de compression; il en est de même dans l'essai de traction pour une direction de glissement vis-à-vis de la direction de traction. Cette observation appliquée à diverses textures a permis de mettre en évidence le :

Critère n° 3. — Considérant les normales aux plans de glissement actifs des deux textures $\{hkl\}\langle uvw\rangle$ et $\{uvw\}\langle hkl\rangle$, nous prenons dans chacun des deux cas celle qui est la plus proche du plan de laminage (π) : celle qui est la plus proche de la normale C au plan de la tôle correspond à la texture réelle. De même en considérant les deux groupes de directions de glissement et en prenant dans chacun des deux cas celle qui est la plus proche de (π) : celle qui est la plus proche de la direction de laminage T définit la texture stable.

Nous nous proposons de montrer ultérieurement les résultats auxquels conduit l'application des trois critères précédents lorsqu'on les applique aux métaux de structures cubique centrée et cubique à faces centrées.

(*) Séance du 16 janvier 1978.

(1) G. Sachs, *Z. Ver. Deut. Ing.*, 72, 1928, p. 734.
(2) W. Boas et E. Schmid, *Z. Tech. Physik*, 12, 1931, p. 71.
(3) G. I. Taylor, *J. Inst. Metals*, 62, 1938, p. 307.
(4) M. R. Pickus et C. H. Mathewson, *J. Inst. Metals*, 64, 1939, p. 237.
(5) W. R. Hibbard Jr et Ming Kao Yen, *Trans. A.I.M.E.*, 175, 1948, p. 126.
(6) E. A. Calnan et C. J. B. Clews, *Phil. Mag.*, 41, 1950, p. 1085.
(7) J. F. W. Bishop et R. Hill, *Phil. Mag.*, 42, 1951, p. 414 et 1298.
(8) I. L. Dillamore et W. T. Roberts, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 281.
(9) I. L. Dillamore, E. Butler et D. Green, *Met. Sc. Journal*, 2, 1968, p. 161.
(10) I. L. Dillamore et H. Katoh, *Met. Sc. Journal*, 8, 1974, p. 1.
(11) A. Spolidor, J. Rieu et C. Goux, Communication aux *Journées d'Automne de la Métallurgie*, (63), 3 octobre 1973.

École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne, Département Métallurgie, 158, cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex.

CHIMIE MINÉRALE. — *Résistance à l'oxydation des phases* β' *et* 15 R *du système* SiAlON. Note (*) de **Michel Brossard, Daniel Brachet, Paul Goursat** et **Michel Billy,** présentée par M. Paul Laffitte.

La solution solide β' du système SiAlON présente une résistance à la corrosion par l'oxygène inférieure à celle du nitrure de silicium β. Sa dégradation thermique conduit à une phase 15 R beaucoup plus réactive qu'il convient d'éviter lors de la réalisation de céramiques de type SiAlON.

Oxidation resistance of the β' *solid solution of the* SiAlON *system is lower than that of* β *silicon nitride. The* 15 R SiAlON *resulting from thermal decomposition of the* β' *phase is much more reactive; this must be avoided when* SiAlON *type ceramics are to be prepared.*

Les oxynitrures du système quaternaire SiAlON [(1), (2)] présentent un grand intérêt pour la réalisation de céramiques présentant des caractéristiques mécaniques et thermiques intéressantes. On leur attribue notamment [(3), (4)] une excellente résistance à l'oxygène à haute température. Mais les tests de corrosion sont toujours effectués à partir d'ensembles hétérogènes frittés, contenant différentes phases de type « SiAlON » en proportion variable. C'est pourquoi nous avons cherché à définir le comportement dans l'oxygène des deux principaux composants (phases β' et 15 R), sur la base des produits purs pulvérulents, de façon à situer leur résistance propre à la corrosion par rapport à celle du nitrure de silicium (5).

SOLUTION SOLIDE β'. — Nous l'avons préparée par interaction d'un mélange Si_3N_4-Al_2O_3 en proportion pondérale 60-40 (rapport molaire 1,09) traité en atmosphère d'azote pendant 4 h à 1 640°C. La phase β' ainsi obtenue présente une composition $Si_{3,35}Al_{2,65}O_3N_5$ que nous avons définie par analyse élémentaire (p. cent) :
Si, 32,8; Al, 25,0; O, 17,2; N, 25,0.

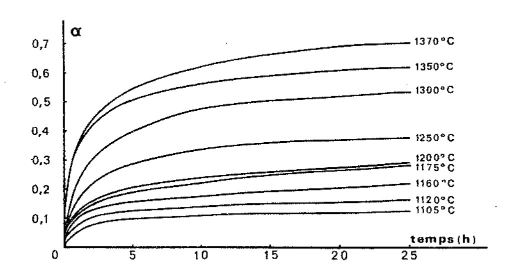


Fig. 1. — Oxydation isotherme de la solution solide β' (p_{O_2} = 30 Torr).

La réaction d'oxydation a été suivie par thermogravimétrie à partir d'un lot de poudre homogène (prise d'essai de l'ordre de 60 mg) de grosseur de grain comprise entre 30 et 40 μm, sous une pression d'oxygène de 30 Torr. Les produits formés ont été étudiés par diffractométrie des rayons X et microscopie électronique à balayage.

En montée linéaire de température de 100°C/h, l'oxydation de la phase β' ne devient sensible qu'à partir de 1 100°C. La figure 1 montre l'évolution en fonction du temps du degré d'avancement α de la réaction ($\alpha = \Delta m_t / \Delta m_\infty$ où Δm désigne la variation de masse de l'échantillon) pour les isothermes obtenues entre 1 100 et 1 370°C.

La décroissance monotone de la vitesse à toute température suggère la formation d'un revêtement protecteur jouant le rôle d'un écran de diffusion. Ceci devrait se traduire par l'équation cinétique classique ([6]) dans le cas de solides pulvérulents dont les grains peuvent être assimilés à des sphères

$$F(\alpha)=\frac{\Delta}{\Delta-1}-(1-\alpha)^{2/3}-\frac{1}{\Delta-1}(1+(\Delta-1)\,\alpha)^{2/3}=\frac{K\,t}{r_0}.$$

K représente la constante globale de vitesse, r_0 le rayon moyen des grains et Δ le coefficient d'expansion du produit d'oxydation par rapport au solide réactif ($\Delta \# 1{,}40$).

En fait, les transformées $F(\alpha)$, t de la figure 2 ne correspondent à des droites que dans l'intervalle 1 100-1 200°C; le régime cinétique de diffusion s'établit de plus en plus difficilement aux températures croissantes, ce qui s'explique par une évolution de la nature et de la texture des produits d'oxydation.

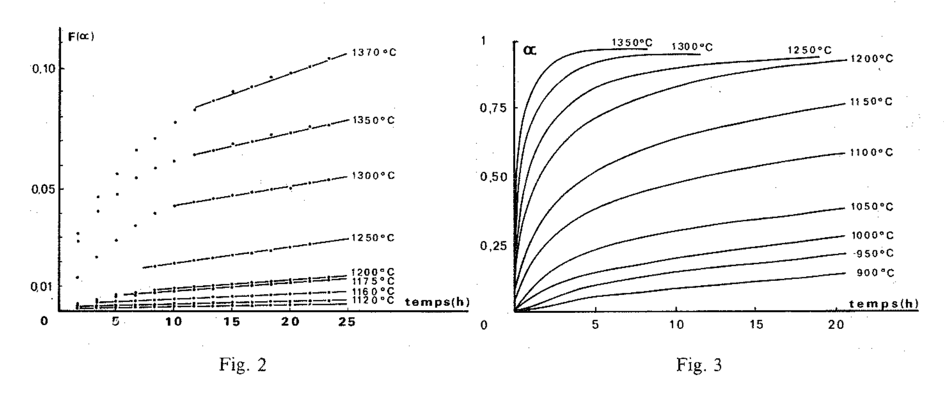


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Transformées des isothermes d'oxydation en régime cinétique de diffusion.

Fig. 3. — Oxydation du SiAlON 15 R.

Aux températures les plus basses (1 100-1 200°C), en effet, le caractère protecteur des revêtements est assuré par la formation de silice et d'alumine amorphes. Mais leur cristallisation au-delà de 1 200°C se traduit par une texture dendritique poreuse qui favorise l'oxydation. A cette cristallisation se superpose la formation secondaire de mullite, de sorte que la composition du revêtement est essentiellement variable en fonction du temps ou de la température. Toute tentative d'exploitation cinétique devient dès lors illusoire.

PHASE 15 R. — Cette phase, de composition $SiAl_4O_2N_4$ ([7]), est l'une des phases polytypes du système SiAlON dans le domaine riche en nitrure d'aluminium ([8]); on peut l'obtenir par dégradation thermique de la solution β'. Nous l'avons isolée ([7]) par recuit en atmosphère inerte d'argon pendant 2 h à 1 700°C.

La figure 3 représente les isothermes d'oxydation obtenues au-dessus de 900°C à partir d'échantillons pulvérulents traités dans les mêmes conditions que précédemment (poudre de même granulométrie sous une pression d'oxygène de 30 Torr).

Les phénomènes observés sont dans l'ensemble comparables à ceux obtenus dans le cas de l'oxydation de la solution solide β'. Ainsi, la couche d'oxyde formée aux températures les plus basses (900-1 000°C) est constituée de silice et d'alumine amorphes recouvrant (les transformées $F(\alpha)$, t sont parfaitement linéaires). A 1 000°C, la cristallisation de l'alumine se

matérialise par l'apparition de dendrites qui se développent avec les températures croissantes (cf. *fig.* 4). Cette cristallisation provoque une ségrégation de l'alumine et une fissuration du revêtement. De même, aux environs de 1 200°C, la formation de mullite par réaction secondaire entre silice et alumine, qui se traduit par une brusque augmentation de la surface spécifique (cf. *fig.* 5), modifie la composition du revêtement et, par suite, le mécanisme d'oxydation.

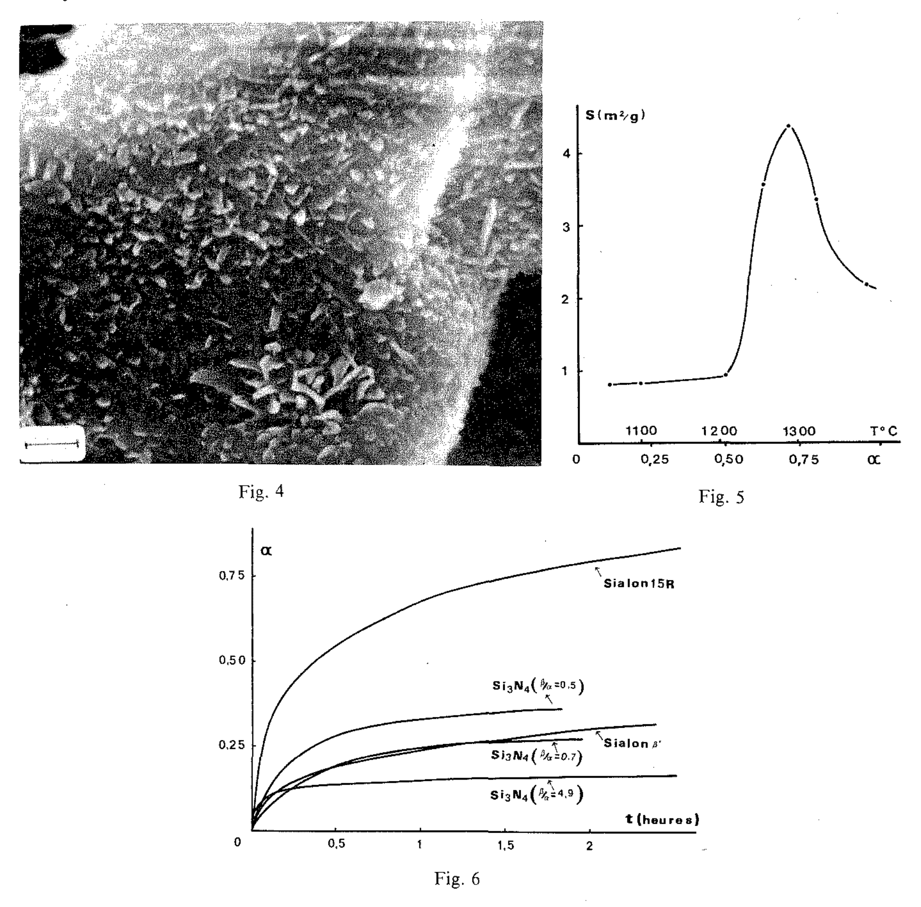


Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 4. — Revêtements formés par oxydation du SiAlON 15 R après 25 h à 1 100°C (échelle ⊢—⊣ 1 μm).

Fig. 5. — Surface spécifique des échantillons au cours de l'oxydation (montée linéaire de 100°C/h).

Fig. 6. — Oxydation à 1 300°C d'échantillons pulvérulents de nitrure de silicium et des phases SiAlON β' et 15 R.

Comparaison avec le nitrure de silicium. — Les phases du système SiAlON s'interprétant par substitution silicium/aluminium et azote/oxygène dans la structure du nitrure Si_3N_4 β, leur réactivité dans l'oxygène peut être utilement comparée à celle du nitrure de silicium.

La comparaison a porté sur trois échantillons de nitrure de même grosseur de grains (30-40 μm), contenant les phases α et β en proportions variables, dans un rapport molaire $\alpha/\beta = 0{,}5$; 0,7 et 4,9, les surfaces spécifiques étant respectivement 2,1; 2,1 et 0,46 m^2/g. La

marche de l'oxydation à 1 300°C, sous une pression d'oxygène de 30 Torr, est illustrée par la figure 6 qui rapporte également les isothermes obtenues dans les mêmes conditions pour les phases β' et 15 R. De ces résultats, il ressort que :

1° la résistance à l'oxydation du nitrure de silicium augmente avec la teneur en nitrure β, ce qui confirme la réactivité différentielle des phases α et β mises par ailleurs en évidence [(5), (9), (10)];

2° la solution solide β' présente une résistance à l'oxydation inférieure à celle du nitrure de silicium β, mais très supérieure à celle du SiAlON 15 R.

Une telle conclusion suggère que les céramiques de type SiAlON doivent être préparées à des températures de frittage suffisamment basses pour éviter la formation de la phase 15 R beaucoup plus réactive.

(*) Séance du 6 février 1978.

(1) Y. OYAMA et O. KAMIGAITO, *Yogyo Kyokai Phi.*, 1972, p. 327.

(2) K. H. JACK et W. E. WILSON, *Nature (London) Phys. Sc.*, 238, 1972, p. 28.

(3) W. J. ARROL, *The* SiAlON's *Properties and Fabrication in Ceramics for High Performance Application*, J.J. BURKE, A.E. GORUM et R.N. KATZ, Ed., 1974, p. 731.

(4) S. C. SINGHALL et F. F. LANGE, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 60, 1977, p. 190.

(5) D. TETARD, P. LORTHOLARY, P. GOURSAT et M. BILLY, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, 10, 1973, p. 153.

(6) G. VALENSI, in BENARD, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 242.

(7) D. BRACHET, P. GOURSAT et M. BILLY, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1207.

(8) I. C. HUSEBY, H. L. LUKAS et G. PETZOW, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 58, 1975, p. 377; K. H. JACK, *J. Mat. Science*, 11, 1976, p. 1135.

(9) M. BILLY et F. COLOMBEAU, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 392.

(10) M. MITOMO et J. H. SHARP, *Yogyo Kyokai Phi.*, 84, 1976, p. 33.

Laboratoire de Chimie minérale et Cinétique hétérogène,
E.R.A. 539 *du C.N.R.S., U.E.R. des Sciences,* 123, *rue Albert-Thomas,* 87060 *Limoges Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les composés* Ag_7PS_6 *et* Ag_7PSe_6.

Note (*) de **Patrick Toffoli** et **Parviz Khodadad,** présentée par M. Jean Wyart.

Les composés Ag_7PS_6 et Ag_7PSe_6 ont été préparés à partir des éléments. Ces composés cristallisent dans le système cubique, groupe spatial P 2_13. Les paramètres de la maille sont de 10,36 Å pour le composé du soufre et de 10,76 Å pour le composé du sélénium. Les diagrammes de Debye et Scherrer sont décrits.

Ag_7PS_6 *and* Ag_7PSe_6 *have been prepared from the elements. The two compounds crystallise in the cubic system. Cell parameters are:* $a = 10.36$ Å *for* Ag_7PS_6, $a = 10.76$ Å *for* Ag_7PSe_6. *Space group* P 2_13. *The powder data are given.*

INTRODUCTION. — De nombreuses combinaisons métal-phosphore-soufre ou sélénium ont été étudiées à ce jour, en particulier avec les métaux des colonnes I_A et I_B de la classification périodique.

Nous avons préparé et décrit les structures cristallines de $Ag_4P_2Se_6$ [(1), (2)] et $Ag_4P_2S_7$ (3). Les composés $AgPS_3$ (4) et $AgPS_2$ (5) ont été relatés sans autre indication. Aux composés du cuivre de formules Cu_3PS_4 (6) et Cu_3PSe_4 [(7), (8), (9)], s'ajoutent les composés Cu_7PS_6 et Cu_7PSe_6 dans un mémoire récent (10) où l'on signale, également, les composés homologues Ag_7PS_6, Ag_7AsS_6, Ag_7PSe_6 et Ag_7AsSe_6. Les composés obtenus avec les éléments de la colonne I_A présentent des analogies de formule avec ceux du cuivre : tel est le cas pour K_3PS_4 (11) et Li_7PS_6 (12).

Depuis nous avons obtenu, avec le cuivre et l'argent, de nouveaux composés de formule générale $M^I_7PX_6$ (avec X = S ou Se) et qui correspondent ainsi à ceux qui viennent d'être signalés (10). Nous rapportons ici nos résultats actuels concernant les deux composés avec l'argent.

PRÉPARATION. — Les composés Ag_7PS_6 et Ag_7PSe_6 ont été préparés par union directe des éléments de grande pureté et finement divisés (sauf pour le sélénium) mélangés en proportions stœchiométriques et mis en ampoule de silice vidée d'air que l'on scelle. Après chauffage par paliers successifs jusqu'à 500°C, cette température est maintenue pendant plusieurs semaines puis ramenée progressivement jusqu'à la température ambiante.

De nombreux cristaux gris foncé (composé du soufre) et rouge très foncé (composé du sélénium) se sont formés. Ils sont stables à l'air dans les conditions ambiantes.

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES. — L'étude sur monocristal a été entreprise aussi bien pour Ag_7PS_6 que Ag_7PSe_6 à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement CuK_α) ainsi qu'à l'aide d'une chambre de précession (rayonnement MoK_α) afin de déterminer le groupe spatial ainsi que les constantes de la maille. Le réseau se révèle être cubique, groupe de Laue *m* 3. Les paramètres sont de 10,36 Å pour Ag_7PS_6 et 10,76 Å pour Ag_7PSe_6. Toutes les reflexions sont observées sauf celles répondant aux conditions suivantes : $h\,0\,0$, $h = 2n + 1$; ceci est compatible avec le groupe spatial P 2_1 3. Les deux composés sont isotypes entre eux et avec ceux du cuivre.

Une mesure de la masse volumique a été effectuée sur plusieurs cristaux de Ag_7PSe_6 suivant une méthode mise au point au laboratoire. La masse volumique moyenne est de 6,4 $g.cm^{-3}$. La valeur théorique, calculée avec 4 unités formulaires par maille est de 6,74 $g.cm^{-3}$.

Nous avons réalisé le diagramme Debye-Scherrer à l'aide d'une chambre de Guinier utilisant le rayonnement K_{α_1} du cuivre. L'interprétation du diagramme figure sur le tableau.

TABLEAU

	Ag_7PS_6			Ag_7PSe_6		
h k l	d_{hkl} (A) observés	d_{hkl} (A) théoriques	I (*)	d_{hkl} (A) observés	d_{hkl} (A) théoriques	I (*)
1 1 1	5,987	5,984	m	6,197	6,206	m
2 1 0	4,629	4,635	f	4,791	4,808	f
2 1 1	4,233	4,231	f	4,379	4,389	f
2 2 0	3,662	3,664	f			
2 2 1	3,458	3,455	m	3,575	3,583	m
3 1 0	3,276	3,277	m	3,393	3,399	m
3 1 1	3,123	3,124	f	3,235	3,241	m
2 2 2	2,994	2,992	F	3,096	3,103	F
3 2 0	2,876	2,875	F	2,974	2,982	m
3 2 1	2,771	2,770	F	2,866	2,873	F
4 0 0	2,591	2,591	f			
3 2 2 / 4 1 0	2,516	2,514	f	2,602	2,607	f
4 1 1 / 3 3 0	2,443	2,443	F	2,527	2,534	F
3 3 1	2,377	2,378	f	2,459	2,466	f
4 2 0	2,318	2,317	m	2,399	2,404	m
4 2 1	2,262	2,262	m	2,342	2,346	m
3 3 2	2,211	2,210	m	2,290	2,292	m
4 2 2	2,116	2,116	f	2,190	2,194	f
4 3 0	2,074	2,073	m	2,145	2,150	f
4 3 1 / 5 1 0	2,032	2,033	m	2,105	2,108	F
5 1 1 / 3 3 3	1,996	1,995	F	2,065	2,069	F
5 2 0 / 4 3 2	1,925	1,924	m	1,992	1,996	f
5 2 1	1,893	1,892	m	1,957	1,963	f
4 4 0	1,834	1,832	F	1,897	1,900	F
4 4 1 / 5 2 2	1,805	1,804	f	1,867	1,871	f
5 3 0 / 4 3 3	1,778	1,777	f	1,841	1,844	f
5 3 1	1,753	1,752	f	1,813	1,817	m
6 1 1 / 5 3 2	1,682	1,681	f	1,740	1,744	f

(*) I observées, évaluées visuellement.

(*) Séance du 13 février 1978.

(¹) P. TOFFOLI et P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 559.
(²) P. TOFFOLI, P. KHODADAD et N. RODIER, *Acta Cryst.* (à paraître).
(³) P. TOFFOLI, P. KHODADAD et N. RODIER, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 1492-1494.
(⁴) E. THILO et G. LADWIG, *Monat. ber. Deutsch Akad. Wissenschaften*, 4, 1962, p. 720-724.
(⁵) M. I. GOLOVEI, YU. V. VOROSHILOV, I. O. OLEKSEYUK, A. V. BOGDANOVA et E. E. SEMRAD, *Iz. Akad. Nauk S.S.S.R.*, *Neorg. Mater.*, n° 11, (9), 1975, p. 1696-1697.
(⁶) A. FERRARI et L. CAVALCA, *Gazzetta Chimica Italiana*, 78, 1948, p. 283-285.
(⁷) J. GARIN et E. PARTHÉ, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 3 672-3 673.
(⁸) R. OTT, W. KLINGEN et H. HAHN, *Naturwissenschaften*, 59, (8), 1972, p. 364.

(9) P. TOFFOLI, N. RODIER et P. KHODADAD, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 99, 1976, p. 403-405.
(10) W. F. KUHS, M. SCHULTE-KELLINGHAUS, V. KRÄMER et R. NITSCHE, *Z. Naturforsch.*, 32 *b*, 1977, p. 1100-1101.
(11) H. SCHÄFER, G. SCHÄFER et A. WEISS, *Z. Naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 811.
(12) J. F. BRICE, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 581.

Laboratoire de Chimie générale et minérale,
Faculté de Pharmacie, 9, *rue Jean-Baptiste-Clément,* 92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de préparation des α-fluoro β-aminoéthyl cétones.* Note (*) de **Elias Elkik, Rachel Dahan** et **Andrée Parlier,** présentée par M. Henri Normant.

Cette Note décrit une méthode générale de préparation des α-fluoro β-chloroéthyl cétones **4**. L'action des amines secondaires sur **4** fournit soit des cétones α-fluoro-vinyliques **6**, soit des cétones α-fluoro β-aminées **7**.

This Note describes a general method of preparation of α-fluoro β-chloroethylketones **4**. *Reaction of* **4** *with secondary amines leads to α-fluorovinylketones* **6** *or to α-fluoro β-aminoethylketones* **7**.

Nous avons décrit précédemment la fluoroalkylation des dérivés β-dicarbonylés par les esters α-fluoro β-chloro propioniques **1** ([1]). Nous nous proposons d'étendre cette réaction aux cétones α-fluoro β-chlorées **4**, dont cette Note indique une méthode générale de préparation et leurs réactions avec les amines secondaires :

$$\underset{\mathbf{1}}{R'-CHCl-CHF-COOR''} \xrightarrow[\mathbf{2}]{+RMgX} \left[\underset{\mathbf{3}}{R'CHCl-\underset{\underset{\searrow MgX \swarrow}{F}}{CH}-\overset{OR''}{\underset{O}{C}}-R}\right] \rightarrow \underset{\mathbf{4}}{R'-CHCl-CHF-CO-R}$$

R = alkyle, aryle ou aralkyle; R' = H ou alkyle; R'' = H ou alkyle.

Des cétones de ce type (R' ≠ H) avaient été obtenues par chloro-fluoruration de cétones α-éthyléniques par « ClF » ([2]). Mais le produit majoritaire de cette réaction, sinon le seul, est l'isomère α-chloro β-fluoré. Il en est de même avec « BrF ». Or, au cours de travaux antérieurs, l'un de nous avait montré que l'action des organomagnésiens sur les esters α-halogénés (F, Cl), dans l'éther à basse température, s'arrêtait au stade de formation de cétones ([3]), ce qui peut s'expliquer par la stabilité des complexes chélatés tels que **3** aux températures où cette réaction est effectuée. La présente étude étend l'application de cette réaction aux esters α, β-disubstitués **1** où R' = H.

Nos essais ont été faits, d'abord, dans l'éther à −60° ([3]). L'absence totale de formation d'alcool tertiaire, de produits de substitution de F ou de Cl, et d'élimination de HCl, nous a incités à effectuer cette réaction à des températures plus élevées. Les conditions expérimentales finalement adoptées sont les suivantes : une solution éthérée d'une mole d'ester **1** est refroidie à −45°. On y introduit lentement une mole de RMgX, en solution dans l'éther. On laisse revenir à −20° pendant 3 h, et on hydrolyse à cette même température.

Les cétones **4** ont été identifiées par leurs spectres de masse et de RMN. Ces derniers sont résumés dans le tableau I. Les rendements (produits distillés) sont calculés par rapport à l'ester mis en œuvre. Signalons également que, dans le produit brut de la réaction, on trouve uniquement, par CPV, la cétone **4** et de l'ester **1**. Mais les rendements ne sont pas améliorés par une prolongation du temps de réaction ou une réaction à température plus élevée.

TABLEAU I

RMN, H *et* F, *de* $R-CO-CH_{\alpha}F-CH_{\beta}H_{\beta'}Cl$ [a]

N°	δ_{H_α}	δ_{H_β} [b]	$\delta_{H_{\alpha'}}$	$J_{H_\alpha F}$	$J_{H_\beta F}$ [c]	$J_{H_\alpha H_\beta}$ [d]	$J_{H_\alpha H_{\beta'}}$	$J_{H_{\alpha'} F}$	φ
4 *a*	5,73	{3,89 ; 4,01}	–	47	23	6	3,5	–	188,6
4 *b*	5,02	{3,7 ; (30)}	2,9	49	22	5	3,8	0	193,9
4 *c*	4,80	{3,7 ; (32)}	2,6	50	23	5	3,8	3	195,8
4 *d*	5,2	{3,95 ; (32)}	2,75	48	22	3,5	3,5	3	196
4 *e*	4,97	{3,9 ; (32)}	2,68	50	24	3,5	3,5	3	195,1
4 *f*	5	{3,9 ; (32)}	2,67	49	23	5	3,8	3	195,4

([a]) solvant : $CDCl_3 + TMS$ (en RMN, F : $+ CFCl_3$), δ et φ en parties par million, J en hertz; ([b]) δ_{H_β} et $\delta_{H_{\beta'}}$: massif non résolu dont nous indiquons le centre, et, entre parenthèses, la largeur en hertz, sauf pour **4** *a* où les valeurs indiquées correspondent, respectivement, à δ_{H_β} et $\delta_{H_{\beta'}}$; ([c]) $J_{H_\beta F} = J_{H_{\beta'} F}$; ([d]) déterminés sur les signaux de H_α. **4** *a*, R = Ph; $É_{14}$ 122-128°; Rdt 50 %; **4** *b*, $R = Ph-CH_2$; $É_{0,15}$ 78-86°; Rdt 50 %; **4** *c*, $R = Ph-(CH_2)_3$; $É_{0,3}$ 114-118°; Rdt 50 %; **4** *d*, R = Et; $É_{100}$ 97-103°; Rdt 60 %; **4** *e*, $R = CH_3-(CH_2)_3$; $É_{12}$ 80-82°; Rdt 40 %; **4** *f*, $R = CH_3-(CH_2)_4$; $É_{75}$ 130°; Rdt 40 %.

L'action des amines secondaires sur les cétones **4** a fourni des cétones α-fluoro β-aminées **7**, dont seuls quelques exemples, du type **7** *a*, avaient été obtenus à partir de fluoro-acrylophénones ([4]). La formation d'amino-cétones **7** par action des amines sur **4** passe par

TABLEAU II

RMN, H *et* F, *de* $R-CO-CF=CH_BH_A$ (F sur C ; H_B [a], H_A)

N° ([b])	É (mmHg)	Rdt (%)	δ_{H_A}	δ_{H_B}	J_{A-F}	J_{B-F}	φ
6 *a*	82-4/12	65	5,18	5,72	47	15	111,5
6 *b*	110/12	75	4,81	5,74	45	15	116,7
6 *c*	120/12	75	4,82	5,73	45	14	117,5
6 *d*	78/760	50	4,78	5,76	46	14	117,9
6 *f*	68-71/28	75	4,89	5,78	45	14	117,7

([a]) solvant : RMN, H : $CCl_4 + TMS$; RMN, F : $CDCl_3 + CFCl_3$; ([b]) indices : même signification que pour **4**.

TABLEAU III

RMN, H *et* F *de* $R-CO-CH_{\alpha}F-CH_{\beta}H_{\beta'}-N(CH_3)(CH_3)$ ([a])

N°	É (mmHg)	Rdt (%)	δ_{H_α}	δ_{NCH_3}	$\delta_{H_\beta H_{\beta'}}$ ([b])	$J_{H_\alpha F}$	$J_{H_\beta F}$ ([c])	φ
7 *a*	88-90/0,2	50	5,58	2,3	32 (2,85)	49	26	189,2
7 *b*	90/0,15	50	4,85	2,23	32 (2,70)	49	24	190,6
7 *c*	112-4/0,15	70	4,75	2,25	34 (2,72)	50	24	192
7 *f*	90-5/12	70	4,80	2,25	34 (2,80)	50	26	191,7

([a]) solvants : *voir* tableau II; ([b]) massif dont nous indiquons la largeur en hertz et le (δ) du centre; ([c]) $J_{H_\beta\text{-}F} = J_{H_{\beta'}\text{-}F}$.

l'intermédiaire des cétones α-fluoro-vinyliques **6**, qu'on peut isoler. Ainsi, pour une réaction faite dans l'éther, à température ordinaire ([5]), en utilisant une mole d'amine pour une de cétone **4** on obtient **6**, avec deux moles d'amine on aboutit directement à l'amino-cétone **7** :

$$\underset{\mathbf{4}}{R-CO-CHF-CH_2Cl} \xrightarrow[\mathbf{5}]{+1.HNMe_2} \underset{\mathbf{6}}{R-CO-CF=CH_2}$$

$$\mathbf{4} \xrightarrow{+2.HNMe_2} \underset{\mathbf{7}}{R-CO-CHF-CH_2-NMe_2}$$

Les cétones **6** et **7** ont été identifiées par les mêmes méthodes que **4**. Les tableaux II et III résument les résultats avec la diméthylamine. Les cétones **6** se polymérisent avec une grande facilité; **4** et **7**, par contre, sont stables, mais peuvent être utilisées comme précurseurs de **6** dans une réaction de Michaël. L'alcoylation de dérivés β-dicarbonylés par les cétones **4**, **6** et **7**, doit faire l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 30 janvier 1978.

([1]) E. ELKIK, A. PARLIER et R. DAHAN, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 337.
([2]) F. G. WEBER, H. GIESE et G. WESTPHAL, *Z. Chem.*, 15, 1975, p. 475.
([3]) E. ELKIK et M. IMBEAUX-OUDOTTE, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 935.
([4]) YU. A. KOTIKYAN et B. L. DYATKIN, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.*, Ser. Khim., 1975, p. 2362; *Chem. Abstr.*, 84, 1976, 43784 k.
([5]) E. ELKIK, R. DAHAN et A. PARLIER, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 1129.

Laboratoire de Chimie de l'E.N.S.,
24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE BIOLOGIQUE ANALYTIQUE. — *Capteur enzymatique pour la détection et le dosage en continu de substances toxiques* (1). Note (*) de **Canh Tran Minh** et **René Guyonnet**, présentée par M. Gaston Charlot.

On réalise un capteur à enzyme immobilisée en vue du dosage en continu des substances toxiques. Le principe est basé sur l'inhibition de l'acétylcholinestérase. On étudie la réversibilité de l'électrode et on donne les courbes de réponses vis-à-vis des différentes concentrations en nicotine, en physostigmine et en néostigmine.

A sensor using immobilized enzyme has been constructed for continuous determination of toxic compounds. The inhibition of acetylcholinesterase was used as the basis of this analytical method. The reversibility of the electrode was studied and electrode working curves for nicotine, physostigmine and neostigmine are given.

L'emploi des électrodes spécifiques à enzymes immobilisées comme capteur biologique est maintenant courant. Leur application s'est essentiellement limitée au dosage direct du substrat des enzymes, de sorte que leur sensibilité et leur limite de détection reste tributaire de l'électrode de base (2). Pour remédier à cet inconvénient, il est possible d'utiliser le composé à doser non comme substrat, mais comme effecteur de la réaction enzymatique.

PRINCIPE. — Nous avons décrit l'étude du comportement d'une électrode pour doser l'acétylcholine, constituée par une électrode de verre à la surface de laquelle est immobilisée une membrane d'acétylcholinestérase (AChE) (3). La mesure des ions H^+ formés lors de l'hydrolyse de l'acétylcholine catalysée par l'AChE permet de doser en continu des solutions de ce substrat. Or l'AChE est sensible à un certain nombre d'effecteurs tels que la nicotine, la physostigmine et la néostigmine qui inhibent de façon réversible son pouvoir catalytique [(4), (5)]. Nous avons utilisé cette propriété comme base d'une méthode analytique de ces substances.

L'intervention d'un inhibiteur dans le milieu réactionnel se manifeste par une diminution du taux d'acide acétique formé. Il y a donc un abaissement du signal délivré par l'électrode, proportionnel à la concentration en inhibiteur.

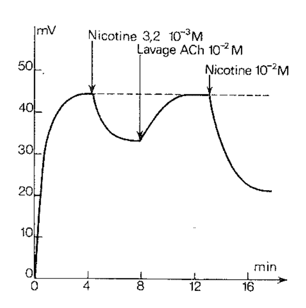


Fig. 1. — Réponse de l'électrode à AChE en milieu chlorure d'acétylcholine (ACh) 10^{-2} M, pH 7, vis-à-vis des différentes concentrations en nicotine.

RÉALISATION EXPÉRIMENTALE. — La réalisation de l'électrode pour la détection des inhibiteurs est analogue à celle proposée pour le dosage des solutions d'acétylcholine. La réponse de l'électrode est mesurée en la reliant à un enregistreur « Tacussel » muni d'un tiroir électrométrique « Tved ».

Les mesures sont effectuées dans une cellule thermorégulée à 25°C. Avec une solution de chlorure d'acétylcholine 10^{-2} M, concentration pour laquelle la vitesse de la réaction enzymatique est maximale, on fixe le potentiel de référence E_0. L'injection dans le milieu réactionnel d'une solution d'inhibiteur, au pH du milieu tampon, provoque une diminution du potentiel de l'électrode qui se stabilise à une valeur inférieure E_i, comme le montre la figure 1 pour des solutions de nicotine dans un tampon phosphate 0,01 M, pH 7. Le temps de réponse de l'électrode vis-à-vis de la nicotine est de l'ordre de 3 à 4 mn pour atteindre le palier d'équilibre. Elle est fonction de la cinétique de la réaction entre l'enzyme et l'inhibiteur ainsi que du coefficient de diffusion. Après la mesure, l'électrode est rincée à l'aide d'une solution de chlorure d'acétylcholine 10^{-2} M dans un tampon phosphate 0,01 M à pH 7. Du fait de la réversibilité de l'inhibiteur, la membrane retrouve vite son pouvoir catalytique. L'électrode regagne son potentiel de référence E_0 et elle est prête pour un nouveau dosage.

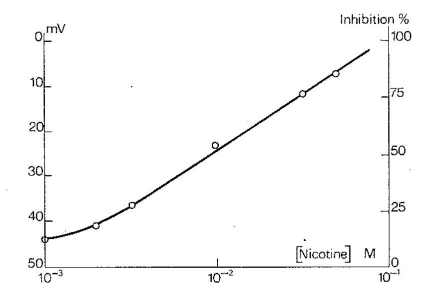


Fig. 2. — Variation du potentiel de l'électrode à AChE en fonction des concentrations (moles/l) de nicotine en milieu chlorure d'acétylcholine 10^{-2} M à pH = 7.

RÉPONSE DE L'ÉLECTRODE. — Les essais de fonctionnement pour diverses solutions de nicotine de l'électrode avec une membrane comportant 117 UI (unités internationales) d'AChE et une solution de chlorure d'acétylcholine 10^{-2} M servant de sel de fond montrent que la réponse exprimée en millivolts est une fonction pratiquement linéaire du logarithme de la concentration en nicotine dans un intervalle compris entre 10^{-3} et 10^{-1} M (*fig.* 2). L'électrode se comporte donc dans ce domaine comme un capteur.

On peut traduire la réponse du capteur et quantifier l'effet d'inhibition en exprimant le pourcentage d'inhibition (I %) pour une concentration donnée

$$I\% = \frac{E_0 - E_i}{E_0} \times 100,$$

avec E_0, différence de potentiel donnée par l'électrode pour une solution d'acétylcholine 10^{-2} M seule; E_i, différence de potentiel donnée par l'électrode pour la même solution d'acétylcholine 10^{-2} M en présence d'inhibiteur.

La courbe obtenue est indépendante de la concentration en enzyme fixée. Le système de mesure peut être raccordé à un microprocesseur qui, par le calcul, donne directement la concentration en inhibiteur à doser.

Certaines drogues, esters de l'acide carbamique, peuvent inhiber l'AChE à des très faibles teneurs. C'est le cas de la physostigmine et de la néostigmine (doses létales respectives pour l'Homme environ 6 et 60 mg) utilisées en clinique pour leur effet parasympathicomimétique. Elles agissent en formant un ester (carbamate-enzyme) réversible lié au groupement hydroxylique de la sérine, résidu amino acide constituant le site actif de l'acétylcholinestérase.

Physostigmine

Neostigmine —Enzyme—Ser—OH→ Complexe carbamate-enzyme

L'emploi de l'électrode à AChE permet de détecter ces drogues à des très faibles teneurs. Les courbes des figures 3 et 4 montrent la réponse du capteur en fonction du logarithme de la concentration de ces carbamates en milieu chlorure d'acétylcholine 10^{-2} M. Le pH du milieu tampon est ajusté en fonction du rendement maximal d'inhibition. C'est ainsi que l'inhibition par la néostigmine est plus marquée pour les pH basiques (pH = 8,5) alors que la physostigmine est prépondérante vers les pH acides (pH = 6,8). Dans ces conditions, il est possible d'atteindre des concentrations proches de 10^{-8} M sur la physostigmine, soit de l'ordre de 3 ng/ml, quantité difficilement détectable par les méthodes chimiques courantes.

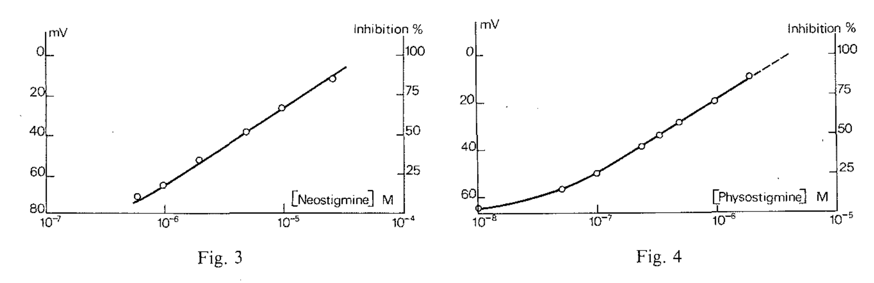


Fig. 3. — Variation du potentiel de l'électrode à AChE en fonction des concentrations (moles/l) de néostigmine en milieu chlorure d'acétylcholine 10^{-2} M à pH = 8,5.

Fig. 4. — Variation du potentiel de l'électrode à AChE en fonction des concentrations (moles/l) de physostigmine en milieu chlorure d'acétylcholine 10^{-2} M à pH = 6,8.

CONCLUSION. — Grâce à son principe basé sur l'inhibition des systèmes enzymatiques, l'électrode à AChE immobilisée constitue un capteur biologique très sensible pour la détection et le dosage des substances toxiques. En dosant non plus le substrat mais les effecteurs des réactions enzymatiques on élargit le champ d'application des électrodes spécifiques à enzymes.

(*) Séance du 6 février 1978.

(1) Cette étude entre dans le cadre d'un contrat D.G.R.S.T. n° 76-15-21.

(2) C. TRAN MINH et G. BROUN, *Anal. Chem.*, 47, 1975, p. 1359.

(3) C. TRAN MINH, R. GUYONNET et J. BEAUX, *Compte rendus*, 286, série C, 1978, p. 115.

(4) F. BERGMANN et M. WURZEL, *Biochim. Biophys. Acta.*, 13, 1954, p. 251,

(5) F. BERGMANN, I. B. WILSON et D. NACHMANSOHN, *J. Biol. Chem.*, 186, 1950, p. 693.

Centre de Chimie physique, Groupe de Chimie physique des Solutions,
École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158, *cours Fauriel*, 42023 *Saint-Étienne Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le mécanisme de l'oxydation linéaire du titane dans l'oxygène.* Note (*) de **Pierre Lefort, Jean Desmaison** et **Michel Billy,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'étape linéaire d'oxydation du titane, étudiée dans l'intervalle 750-870°C sous une pression d'oxygène de 400 Torr, est liée à la formation d'une couche de rutile stratifiée. Elle s'interprète par un régime de diffusion par court-circuits de l'oxygène à travers le feuillet en cours d'édification à l'interface interne, l'énergie d'activation du processus chimique régulateur étant de 37 ± 5 kcal/mol.

A pseudo-linear oxidation model, based on a diffusion regime through an oxide layer of variable thickness, allows one to eliminate the mechanical perturbations arising from the stratification of the rutile layer. The activation energy of the limiting chemical process in the temperature range 750-870°C *at an oxygen pressure of* 400 Torr *is* E = 37 ± 5 kcal/mol. *This value is very close to that recently obtained for the oxidation of titanium nitride. In both cases, the limiting step seems to be the short-circuit diffusion of oxygen through the growing rutile layer at the internal interface.*

Il semble bien établi [(1)-(5)] que la cinétique d'oxydation du titane dans l'oxygène, entre 600 et 1 000°C, suit une loi parabolique puis devient linéaire pour des gains de masse supérieurs à 3-5 mg/cm². Les observations micrographiques révèlent une structure stratifiée de la couche de rutile formé, l'épaisseur des strates étant de quelques microns. Au-delà de 900°C, les feuillets superficiels s'agglomèrent par frittage ou recristallisation (2), tandis que la cinétique redevient parabolique pour des temps assez longs.

S'il est admis que l'oxydation du titane résulte de la formation simultanée d'une solution solide Ti/O, par dissolution de l'oxygène dans le métal, et d'une couche d'oxyde, de nombreux points restent encore controversés, tels la justification de la stratification observée, son influence sur la cinétique d'oxydation et le mécanisme de diffusion dans la couche oxydée.

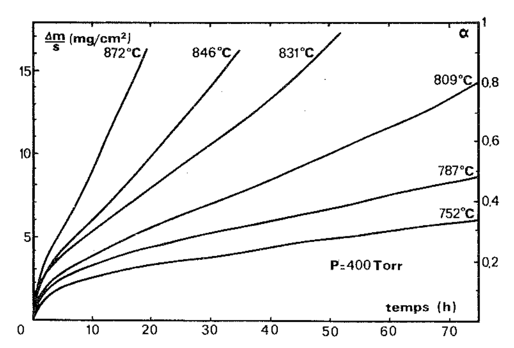


Fig. 1. — Isothermes d'oxydation du titane
(α représente le degré d'avancement de la réaction).

Notre expérimentation a porté sur du titane (11) contenant moins de 400 . 10^{-6} d'impuretés après purification par la méthode Van Arkel (6). Les échantillons plans (épaisseur : 0,125 mm; surface : 0,7 cm²) ont été polis chimiquement par un bain fluoronitrique et recuits sous argon pendant 3 h à 850°C, en présence de copeaux d'alliage Ti-Zr pour éviter leur contamination par l'oxygène.

Les thermogrammes d'oxydation obtenus dans l'intervalle 750-870°C à la pression de 400 Torr (*fig.* 1) présentent une allure parabolique pour une prise de masse $\Delta m/s < 4,5$ mg/cm², puis une partie quasi linéaire.

Dans leur partie initiale, les transformées $(\Delta m/s)^2 = f(t)$ sont des droites dont les pentes conduisent aux constantes paraboliques K_p rapportées au tableau ci-joint. Ces constantes satisfont à l'expression d'Arrhénius avec une énergie d'activation $E_P = 49 \pm 10$ kcal/mol, l'erreur indiquée correspondant à l'intervalle de confiance au seuil de probabilité de

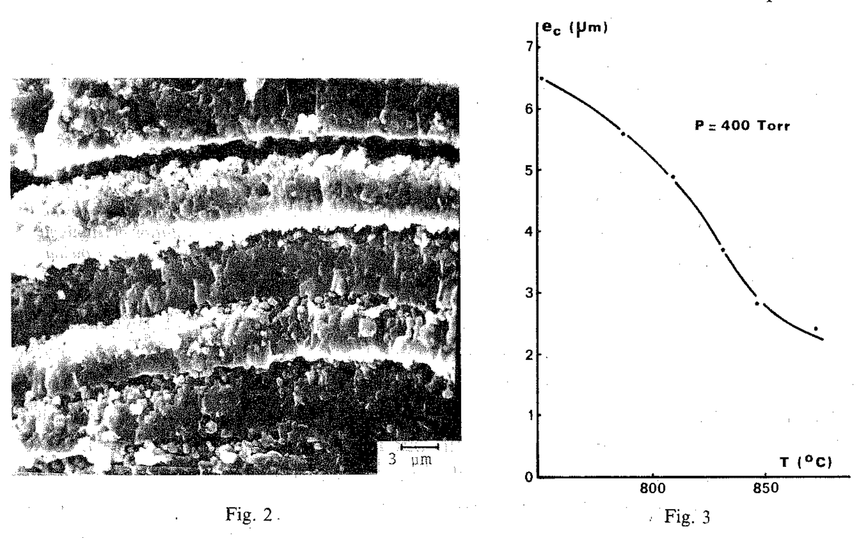


Fig. 2. Fig. 3

Fig. 2. — Coupe d'un échantillon de titane oxydé sous pression d'oxygène de 400 Torr à 850°C.

Fig. 3. — Influence de la température sur l'épaisseur e_c des feuillets internes de l'oxyde TiO_2.

95 p. cent. Le tableau rapporte par ailleurs les constantes linéaires de vitesse K_L obtenues directement sur les isothermes au-delà de l'étape parabolique inductive. L'influence de la température se traduit alors par une énergie d'activation

$$E_L = 58 \pm 5 \text{ kcal/mol.}$$

L'influence de la pression d'oxygène a été éprouvée entre 27 et 734 Torr à 870°C. Elle est sensible dans la partie parabolique ($K_p \sim$ Cte $P^{0,28}$) mais reste tout à fait négligeable pour l'étape linéaire.

TABLEAU

Constantes de vitesse d'oxydation

T °C	752	787	809	831	846	872
K_p (mg²/cm⁴ . h)	0,538	1,14	1,53	3,64	3,70	6,50
$K_L \times 10$ (mg/cm² . h)	0,403	0,850	1,625	2,74	4,12	7,68
$K_{PL} \times 10$ (mg²/cm⁴ . h)	0,447	0,814	1,36	1,73	1,97	3,15

Enfin, les observations morphologiques ont montré que la couche de rutile est toujours stratifiée (*fig.* 2). Les feuillets formés au cours de l'oxydation linéaire ont une épaisseur sensiblement constante que nous avons mesurée sur les micrographies des coupes du

revêtement. On trouve que l'épaisseur moyenne des feuillets varie en fonction inverse de la température comme le montre la figure 3. En revanche, il n'a pas été possible de mettre en évidence une quelconque influence de la pression sur la périodicité des feuillets.

Pour l'interprétation de ces résultats, nous avons fait appel à un modèle proposé par Stringer [(1), (7)] qui suppose une croissance parabolique de l'oxyde jusqu'à une épaisseur critique au-delà de laquelle la couche se détache par suite des contraintes mécaniques. Une fois décollé, le feuillet perd son caractère protecteur ce qui permet l'accès de l'oxygène

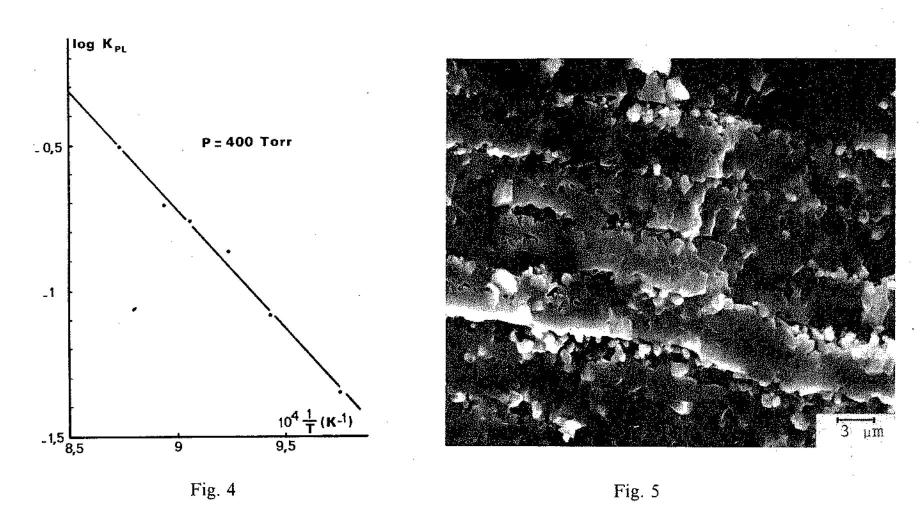


Fig. 4 Fig. 5

Fig. 4. — Influence de la température sur la constante de croissance parabolique K_{PL}.

Fig. 5. — Coupe d'un échantillon de nitrure $TiN_{0,83}$ oxydé à 850°C

moléculaire au niveau de la nouvelle couche en cours d'édification. Un tel modèle, de par sa périodicité, rend compte de la structure feuilletée de l'oxyde et des parties linéaires des isothermes qui intégreraient en fait une succession d'arcs de parabole.

S'il en est ainsi, la croissance parabolique de chaque feuillet, de constante K_{PL}, doit être liée à la constante pseudolinéaire K_L et à l'épaisseur critique e_c des feuillets par la relation :

$$K_{PL} = K_L \left(1 - \frac{1}{A}\right) \rho \, S \, e_c,$$

où A représente le rapport des masses molaires du rutile et du titane, ρ la masse volumique de l'oxyde (4,27 g/cm^3) et S la surface réactive supposée constante. Les données de K_L et de e_c permettent dès lors d'accéder à la constante de vitesse K_{PL} et, par suite, à l'énergie d'activation du processus diffusionnel régulateur en s'affranchissant des perturbations d'ordre mécanique.

Les valeurs de K_{PL} ainsi obtenues à partir de celles de K_L (*cf.* tableau) et de e_c (cf. *fig.* 3) sont rapportées sur la figure 4 en fonction de l'inverse de la température absolue. La représentation linéaire dans l'intervalle de température étudié conduit à une énergie d'activation

$$E_{PL} = 37 \pm 5 \text{ kcal/mol.}$$

Une telle valeur est compatible avec l'énergie d'activation (42 ± 6 kcal/mol) trouvée ([8]) pour la croissance « parabolique » du rutile au cours de l'oxydation du nitrure de titane $TiN_{0,95}$ pulvérulent. Elle est comparable également à celle (43 ± 6 kcal/mol) calculée ([9]) selon un même principe lors de l'oxydation d'échantillons plans de nitrure $TiN_{0,83}$ pour laquelle on observe une même structure feuilletée de la couche d'oxyde (*fig.* 5).

Ainsi donc, l'oxydation linéaire du titane ou de son nitrure s'interprète par le modèle cinétique proposé, c'est-à-dire par un régime de diffusion à travers une couche d'oxyde d'épaisseur variable, le processus limitant étant assuré par la diffusion du titane ou de l'oxygène; cela suppose alors que la dissolution de l'oxygène dans le métal ou la diffusion centrifuge de l'azote pour l'oxydation du nitrure ne jouent pas un rôle prépondérant.

Quoi qu'il en soit, on remarquera que l'énergie d'activation du phénomène est différente de celle généralement admise (60 kcal/mol) pour la diffusion de l'oxygène ou du titane dans le rutile monocristallin par le jeu de défauts ponctuels ([10]). Elle est comparable au contraire avec l'énergie d'activation, de l'ordre de 45 kcal/mol, associée à la migration de l'oxygène dans le rutile polycristallin par l'intermédiaire de court-circuits de diffusion ([5]). Il y a donc tout lieu de penser que l'oxydation linéaire du titane (ou de son nitrure) correspond en fait à un régime de diffusion par court-circuits de l'oxygène à travers le premier feuillet de rutile en cours d'édification à l'interface interne.

(*) Séance du 20 février 1978.

([1]) J. STRINGER, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 758.
([2]) P. KOFSTAD, *High Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, New York, 1966.
([3]) E. A. GARCIA, X. LUCAS, G. BERANGER et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 837.
([4]) C. CODDET, J.-F. CHRETIEN et G. BERANGER, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 815.
([5]) R. FELDMAN, M. DECHAMPS et P. LEHR, *Met. Corr., Ind.*, n° 617, 1977, p. 1; n° 619, 1977, p. 105; n° 620, 1977, p. 140.
([6]) J. BIGOT, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 67.
([7]) J. STRINGER, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 1083.
([8]) P. LEFORT, J. DESMAISON et M. BILLY, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 361.
([9]) P. LEFORT, *Thèse de 3e cycle*, Matériaux Céramiques, n° 77-6, Limoges, 1977.
([10]) P. KOFSTAD, *Non Stoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in binary Metal Oxides*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
([11]) Le titane a été fourni gracieusement par le C.E.C.M., Vitry (J. P. Langeron).

Laboratoire de Chimie minérale et Cinétique hétérogène,
E.R.A. n° 539 *du C.N.R.S., U.E.R. des Sciences,* 87060 *Limoges Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Préparation et étude radiocristallographique de quelques nouveaux arséniates doubles de sodium et de terre rare* $Na_3Ln(AsO_4)_2$ (Ln = La, Pr, Nd). Note (*) de **Claude Parent, Roger Salmon** et **Gilles Le Flem,** présentée par M. Fernand Gallais.

Les arséniates doubles de sodium et de terre rare $Na_3Ln(AsO_4)_2$ (Ln = La, Pr, Nd) comportent deux variétés allotropiques : une variété α de basse température isotype de $Na_3La(VO_4)_2$, une variété β de haute température de structure glasérite. La transition $\alpha \leftrightarrows \beta$ est réversible.

Arseniates of formula $Na_3Ln(AsO_4)_2$ (Ln = La, Pr, Nd) *have been found to exist under two allotropic varieties: an α-low temperature form isostructural with* $Na_3La(VO_4)_2$, *a β-high temperature form with the glaserite type structure. The $\alpha \leftrightarrows \beta$ transition is reversible.*

Une étude cristallochimique antérieure sur les composés $Na_3Ln(PO_4)_2$ et $Na_3Ln(VO_4)_2$ où Ln est une terre rare de grande taille a montré que les tétraèdres $[PO_4]$ ou $[VO_4]$ constituaient un sous-réseau analogue à celui formé par les ions sulfate dans la glasérite $K_3Na(SO_4)_2$ [(1)-(3)]. La nature de l'ordre entre ions sodium et terre rare dépend simultanément de la taille de la terre rare et de la nature du groupement tétraédrique. La connaissance de cet ordre est importante dans la mesure où il influence la fluorescence des matériaux étudiés.

Du fait du caractère covalent des liaisons arsenic-oxygène, intermédiaire entre celui des liaisons phosphore-oxygène et vanadium-oxygène, il nous a paru intéressant d'étudier les arséniates doubles de sodium et de terre rare pour les comparer à leurs homologues. Dans cette Note nous décrirons la préparation et les caractères cristallographiques de ceux d'entre eux pour lesquels la terre rare est le lanthane, le praséodyme ou le néodyme.

PRÉPARATION ET ANALYSE. — Les arséniates $Na_3Ln(AsO_4)_2$ ont été préparés à partir d'un mélange stœchiométrique de carbonate de sodium, d'oxyde de terre rare et d'arséniate diammonique suivant la réaction

$$3\,Na_2CO_3 + Ln_2O_3 + 4\,(NH_4)_2HAsO_4 \rightarrow 2\,Na_3Ln(AsO_4)_2 + 8\,NH_3\nearrow + 3\,CO_2\nearrow + 6\,H_2O\nearrow \quad (Ln = La,\ Nd).$$

Dans le cas du praséodyme celle-ci s'écrit :

$$9\,Na_2CO_3 + Pr_6O_{11} + 12\,(NH_4)_2HAsO_4 \rightarrow 6\,Na_3Pr(AsO_4)_2 + 24\,NH_3\nearrow + 9\,CO_2\nearrow + 18\,H_2O\nearrow + O_2\nearrow$$

Pour les trois terres rares le mélange, introduit dans un creuset placé à l'intérieur d'un tube de quartz scellé sous vide, est porté lentement à 450°C. Après refroidissement le produit de la réaction est broyé et replacé en tube scellé. Un second traitement thermique de 48 h à 800°C est nécessaire pour obtenir une réaction complète. Le composé ainsi obtenu a la couleur des oxydes de terres rares correspondants.

Les résultats analytiques relatifs aux composés du lanthane et du néodyme sont donnés à titre d'exemple dans le tableau I. Les terres rares sont dosées par complexométrie, l'indicateur étant la dithizone, l'arsenic par iodométrie.

TABLEAU I

	As		Ln	
	% theor	% exp ± 0,1	% theor	% exp ± 0,3
$Na_3La(AsO_4)_2$	30,85	30,8	28,60	28,5
$Na_3Nd(AsO_4)_2$	30,51	30,6	29,37	29,3

CARACTÈRES CRISTALLOGRAPHIQUES DES PHASES $Na_3Ln(AsO_4)_2$. — Les spectres de diffraction X des phases $Na_3Ln(AsO_4)_2$ ainsi préparées présentent une grande analogie avec ceux de $Na_3Nd(PO_4)_2$ et $Na_3La(VO_4)_2$ ([4]). Ils ont été indexés par isotypie, avec les paramètres portés dans le tableau II, dans le groupe spatial $Pbc2_1$ (C^5_{2v}). Les masses spécifiques expérimentales sont en bon accord avec celles calculées et impliquent un nombre de motifs par maille égal à 8. Il en résulte que dans ces arséniates les ions sodium et terre rare s'ordonnent de manière semblable à celle décrite pour $Na_3Nd(PO_4)_2$ et $Na_3La(VO_4)_2$ [([1]), ([2])].

TABLEAU II

Variété α	$a \pm 0{,}005$ Å	$b \pm 0{,}01$ Å	$c \pm 0{,}01$ A	ρ^{20}_{obs} g.cm^{-3}	ρ^{20}_{calc} g.cm^{-3} (± 0,02)
$Na_3La(AsO_4)_2$...	5,550	14,33	19,40	4,14	4,18
$Na_3Pr(AsO_4)_2$...	5,536	14,32	19,31	4,24	4,23
$Na_3Nd(AsO_4)_2$..	5,523	14,28	19,25	4,30	4,30

ÉVOLUTION THERMIQUE. — L'étude de ces phases par analyse thermique différentielle et par diffraction X à haute température met en évidence une transformation réversible correspondant à l'apparition d'une variété allotropique de haute température. Nous appellerons α la variété de basse température et β celle de haute température. La température correspondant à la transition $\alpha \leftrightarrows \beta$ est indiquée dans le tableau III pour chacune des phases étudiées. La transformation est réversible et malgré des trempes énergiques nous n'avons jamais pu stabiliser la variété β à température ambiante.

TABLEAU III

Variété β (1 000°C)	$a_h \pm 0{,}02$ Å	$c_h \pm 0{,}02$ Å	$t\ \alpha \rightleftarrows \beta$ (± 10°C)
$Na_3La(AsO_4)_2$.........	5,68	7,74	970
$Na_3Pr(AsO_4)_2$.........	5,67	7,72	950
$Na_3Nd(AsO_4)_2$........	5,65	7,71	930

Les spectres de diffraction X enregistrés à 1 000°C ont été indexés dans une maille hexagonale dont les paramètres sont portés dans le tableau III. On remarquera la relation existant entre les paramètres de la maille hexagonale (a_h, b_h, c_h) et ceux de la maille orthorhombique (a_{orth}, b_{orth}, c_{orth}) de la phase α :

$$a_h \simeq a_{orth}; \qquad b_h \simeq \frac{c_{orth}}{8}\sqrt{3}; \qquad c_h \simeq \frac{b_{orth}}{2}.$$

L'ordre de grandeur des paramètres, la disposition des tétraèdres [AsO_4] dans la variété de basse température α, le caractère réversible de la transformation α ⇆ β, suggèrent l'isotypie de la variété β avec la glasérite $K_3Na(SO_4)_2$ de symétrie trigonale (groupe spatial $P\bar{3}m1$). Il en résulte que la variété β est sensiblement moins ordonnée que la variété α. Ce type de transition apparaît souvent d'ailleurs dans des phases de structure dérivée de celle de la glasérite.

(*) Séance du 6 février 1978.

(1) R. SALMON, C. PARENT, M. VLASSE et G. LE FLEM, *Mat. Res. Bull.* (en cours de parution).

(2) M. VLASSE, R. SALMON et C. PARENT, *Inorg. Chem.*, 15, 1976, p. 1440.

(3) H. F. FISCHMEISTER, *Monatsh. Chem.*, 93, 1962, p. 420.

(4) R. SALMON, C. PARENT, A. BERRADA, R. BROCHU, A. DAOUDI, M. VLASSE et G. LE FLEM, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 805.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.
Université de Bordeaux I, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Données cristallographiques des métavanadates de neptunium IV et de thorium*. Note (*) de **Michel Quarton, Monique Pagès** et **William Freundlich,** présentée par M. Jean Wyart.

Les métavanadates de neptunium IV et de thorium cristallisent dans le système quadratique : $a=8{,}481$ Å et $c=28{,}723$ Å pour $Np(VO_3)_4$; $a=8{,}561$ Å et $c=28{,}914$ Å pour $Th(VO_3)_4$; groupe spatial $I\,4_1/a\,c\,d$. La présence de 8 groupements formulaires par maille et la super-condition $2k+l=4n$ impliquent que les atomes lourds occupent les positions de Wyckoff 8 *a* ou 8 *b*.

The neptunium IV and thorium metavanadates crystallize in tetragonal system: $a=8.481$ Å *and* $c=28.723$ Å *for* $Np(VO_3)_4$; $a=8.561$ Å *and* $c=28.914$ Å *for* $Th(VO_3)_4$; *spatial group* $I\,4_1/a\,c\,d$. *Number of formula groups in the cell* (Z=8) *and the super condition* $2k+l=4n$ *imply that actinide atoms are in Wyckoff positions* 8 *a or* 8 *b*.

L'étude du système V_2O_5-ThO_2 [(1), (2)] met en évidence trois composés. Les structures de ThV_2O_7 et $Th_3(VO_4)_4$ ont été déterminées [(3), (2)]. L'absence de monocristaux de métavanadates de thorium n'a pas permis son étude structurale. Néanmoins le spectre de diffraction de $Th(VO_3)_4$ a été indexé dans le système quadratique par isotypie avec celui de $Np(VO_3)_4$. L'examen des clichés de diffraction X de monocristaux de métavanadate de neptunium avait permis de proposer la maille suivante (4) :

$$a'=11{,}88\ \text{Å},$$
$$c'=28{,}36\ \text{Å},$$

Une étude plus approfondie des clichés de Weissenberg et de Précession fait apparaître des super-conditions d'existence des réflexions $h'\ k'\ l'$ qui ne permettent pas de trouver un groupe spatial cohérent.

Nous avons établi que ces difficultés d'interprétation viennent du fait que les monocristaux de ce composé se présentent fréquemment sous la forme de fines plaquettes allongées selon la diagonale du plan (*a*, *b*). Il convient en réalité d'adopter la maille réciproque quadratique définie par $\mathbf{a}^*=\mathbf{a}^{*\prime}+\mathbf{b}^{*\prime}$ et $\mathbf{c}^*=\mathbf{c}^{*\prime}$ ce qui entraîne effectivement $a=a'/\sqrt{2}$ et $c=c'$. Les règles d'extinction sont alors compatibles avec le groupe d'espace $I\,4_1/a\,c\,d$ (n° 142).

Après affinement par moindres carrés, les paramètres

$$a=\ 8{,}481\pm0{,}005\ \text{Å},$$
$$c=28{,}723\pm0{,}009\ \text{Å}.$$

permettent d'indexer toutes les raies du diagramme de Debye-Scherrer (tableau I).

Par isotypie nous indexons le spectre X du métavanadate de thorium ; les paramètres affinés de $Th(VO_3)_4$ sont légèrement supérieurs, en accord avec les rayons ioniques de Np^{4+} (0,95 Å) et Th^{4+} (1,02 Å) :

$$\left.\begin{array}{l} a=\ 8{,}561\pm0{,}002\ \text{Å} \\ c=28{,}914\pm0{,}009\ \text{Å} \end{array}\right\}\quad V=2\ 119\pm2\ \text{Å}^3.$$

Son diffractogramme est donné dans le tableau II.

TABLEAU I

I/I_1	d_{obs} (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l	I/I_1	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l
25	7,18	7,181	0 0 4	15	1,961	1,960	3 1 10
45	5,54	5,534	1 1 2	20	1,896	1,896	4 2 0
100	3,739	3,741	1 1 6	15	1,870	1,871	2 2 12
45	3,650	3,651	2 0 4	10	1,846	1,847	2 0 14
30	3,527	3,526	2 1 3	10	1,844	1,845	3 3 6
20	3,163	3,165	2 1 5	15	1,834	1,833	4 2 4
15	2,998	2,998	2 2 0	10	1,827	1,826	4 0 8
25	2,740	2,740	2 0 8	10	1,676	1,677	4 2 8
40	2,637	2,636	3 1 2	10	1,652	1,652	5 1 2
15	2,593	2,590	1 1 10	10	1,629	1,629	3 1 14
10	2,393	2,394	0 0 12	5	1,572	1,572	5 2 1
20	2,341	2,340	3 1 6	5	1,571	1,571	5 1 6
20	2,302	2,301	2 2 8	10	1,541	{ 1,542 1,540	1 1 18 2 2 16
15	2,085	2,084	2 0 12				
15	2,034	2,033	4 0 4	5	1,487	1,486	4 2 12

TABLEAU II

I/I_1	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l	I/I_1	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l
32	7,23	7,229	0 0 4	13	1,914	1,914	4 2 0
42	5,58	5,584	1 1 2	8	1,886	1,885	2 2 12
12	4,275	4,280	2 0 0	14	1,860	{ 1,861 1,860	3 3 6 2 0 14
100	3,768	3,770	1 1 6				
35	3,679	3,683	2 0 4	15	1,851	1,851	4 2 4
31	3,553	3,558	2 1 3	29	1,841	1,842	4 0 8
13	3,188	3,192	2 1 5	11	1,807	1,807	0 0 16
12	3,021	3,027	2 2 0	3	1,762	1,762	3 2 11
10	2,789	2,792	2 2 4	2	1,745	1,744	4 1 9
20	2,760	2,762	2 0 8	3	1,722	1,722	2 1 15
37	2,660	2,661	3 1 2	5	1,691	1,692	4 2 8
11	2,607	2,609	1 1 10	13	1,668	1,668	5 1 2
3	2,459	2,461	2 1 9	6	1,655	1,655	3 3 10
9	2,408	2,410	0 0 12	7	1,642	{ 1,642 1,642	3 1 14 4 3 5
12	2,362	2,360	3 1 6				
11	2,321	2,321	2 2 8	8	1,586	{ 1,587 1,586	5 2 1 5 1 6
4	2,167	{ 2,167 2,167	2 1 11 3 1 8				
				4	1,569	1,569	5 2 3
3	2,139	2,140	4 0 0	14	1,553	{ 1,554 1,553 1,552	2 1 17 1 1 18 2 2 16
23	2,098	2,100	2 0 12				
12	2,052	2,052	4 0 4				
3	2,001	1,999	3 3 2	2	1,534	1,533	5 2 5
10	1,976	1,976	3 1 10	5	1,514	1,513	4 4 0
6	1,954	{ 1,956 1,955 1,954	4 0 6 1 1 14 4 1 5	11	1,500	1,499	4 2 12

La densité expérimentale (3,93 ± 0,04) est identique à la densité théorique (3,935) calculée avec 8 groupements formulaires par maille. Ceci implique que les atomes de thorium ou de neptunium occupent nécessairement dans la maille les positions de Wyckoff 8 *a* ou 8 *b*; ces positions particulières entraînent sur $h\ k\ l$ une règle d'existence supplémentaire : $2\ k+l=4\ n$. Nous observons en effet que les taches de diffraction dont les indices satisfont cette condition sont les plus intenses. Ce sont les réflexions qui constituaient le sous-réseau précédemment signalé ([4]) et qui obéissaient à la loi d'existence $h'+k'+l'=4\ n$.

Le changement d'axes permet d'écrire la correspondance entre les indices de Miller $h'\ k'\ l'$ de l'ancienne maille et $h\ k\ l$ de la nouvelle maille

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}.$$

La condition précédente se formule alors $2\ k+l=4\ n$, en accord avec nos observations.

De même les intensités relatives des réflexions 2 1 1, 2 1 3 et 2 1 5, ainsi que la parité de leurs indices, autorisent à penser que les sites 16 *e* ($h\ k\ l$: $l=2\ n+1$) ou 16 *f* ($h\ k\ l$: $2\ k+l=2\ n+1$) sont occupés par des atomes de vanadium ou d'oxygène.

(*) Séance du 20 février 1978.

([1]) G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Rev. Hautes Temp. et Réfract.*, 1, 1964, p. 149.

([2]) M. Quarton, *Thèse de doctorat ès-Sciences*, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, 1975.

([3]) M. Quarton, A. Rimsky et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1439.

([4]) M. Pagès et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2181.

M. Q. et W. F. : *Laboratoire de Chimie minérale E. R. 9, C.N.R.S., Université Pierre-et-Marie-Curie*, tour 54, 4, *place Jussieu*, 75230, *Paris Cedex* 05
et M. P. : *Institut du Radium L. A.* 198, *C.N.R.S. Laboratoire Curie*, 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75005 *Paris*.

CRISTALLOCHIMIE. — LiSiON, *composé tétraédrique bianionique. Préparation et étude de ses deux variétés allotropiques*. Note (*) de **Fedor Fedorovitch Grekov, Jean David, Jean Guyader** et **Jean Lang,** présentée par M. Fernand Gallais.

Deux variétés allotropiques de LiSiON ont pu être préparées. LiSiONα, phase de basse température, est obtenue par action de Li_4SiO_4 sur Si_3N_4 en tube scellé de nickel; son diagramme Debye-Scherrer s'indexe dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a=5{,}194$; $b=6{,}399$; $c=4{,}744$ Å. LiSiONβ s'obtient par un chauffage de LiSiONα à 1 450°C suivi d'une trempe; il cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a'=5{,}406$; $b'=9{,}097$; $c'=4{,}778$ Å. Ces deux phases ont une structure qui dérive de celle de la wurtzite et s'ajoutent ainsi aux quelques composés tétraédriques bianioniques déjà existants.

Two allotropic varieties of LiSiON *have been prepared.* LiSiONα, *low temperature phase, is obtained by reaction between* Li_4SiO_4 *and* Si_3N_4 *in a nickel sealed tube; its powder diffraction pattern has been indexed in the orthorhombic system with the parameters:* $a=5{,}194$; $b=6{,}399$; $c=4{,}744$ Å. LiSiONβ *is prepared by quenching* LiSiONα *at* 1 450°C; *it crystallises in the orthorhombic system with parameters:* $a'=5{,}406$; $b'=9{,}097$; $c'=4{,}778$ Å. *These two phases have a structure related to wurtzite; so they are new tetrahedric compounds with two anions.*

La cristallochimie permet de prévoir un nombre considérable de composés tétraédriques normaux qui possèdent des propriétés semi-conductrices [(1), (2), (3)]. Leur existence implique que la concentration moyenne en électrons de valence par atome (CEV) soit égale à 4. On connaît dans ce domaine structural un grand nombre de produits avec un seul anion mais seuls deux composés bianioniques ont été signalés : Al_2CO (4) et Zn_2NF (5).

Dans une mise au point récente sur les céramiques azotées (6), Jack mentionne l'existence d'un composé LiSiON. Nous avons repris l'étude du système quaternaire Li-Si-O-N, mis au point une méthode de préparation de ce produit et montré qu'il peut exister sous deux formes : LiSiON α de basse température et LiSiON β de haute température.

LiSiON α s'obtient par l'une des réactions suivantes :

(1) $2\ Li_3N + Si_3N_4 + 3\ SiO_2 \rightarrow 6\ LiSiON.$

(2) $Li_4SiO_4 + Si_3N_4 \rightarrow 4\ LiSiON.$

Le nitrure de lithium utilisé pour la réaction (1) a été préparé par une méthode mise au point au laboratoire (7); le nitrure de silicium et la silice sont des produits commerciaux. Le mélange de Li_3N, Si_3N_4 et SiO_2 est chauffé en tube d'acier inoxydable scellé, d'abord à 650°C pendant 2 h pour permettre la combinaison de Li_3N volatil à plus haute température, puis à 1 050°C pendant 12 h.

La réaction (2) nécessite la préparation préalable de Li_4SiO_4 que nous avons réalisée par chauffage à l'air de Li_2CO_3 et SiO_2. Le mélange pastillé de Li_4SiO_4 et Si_3N_4 est ensuite chauffé à 1 150°C pendant 10 h dans un tube scellé de nickel. Nous avons de préférence utilisé cette seconde méthode qui est plus facile à mettre en œuvre et donne de meilleurs résultats.

Le produit obtenu forme un bloc fritté très dur de couleur gris-clair. Sa teneur en azote a été confirmée par une analyse chimique, réalisée à l'aide d'une méthode décrite par ailleurs (8), qui donne le résultat suivant : LiSiON : calculé %, N 21,52; trouvé %, N 20,9.

Son diagramme Debye-Scherrer, donné dans le tableau I, peut être indexé dans le système orthorhombique à partir des paramètres :

$$a=5{,}194\ (5);\qquad b=6{,}399\ (12);\qquad c=4{,}744\ (7)\ \text{Å}.$$

La densité expérimentale $d_{exp}=2{,}72$ est en excellent accord avec la densité calculée $d_{calc}=2{,}740$ et correspond à un nombre d'unités formulaires par maille $Z=4$.

TABLEAU I

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
0 1 0	6,39	6,399	F
1 1 0	4,03	4,033	m
1 1 1	3,068	3,072	TF
1 2 0	2,722	2,724	F
2 0 0	2,600	2,597	mF
1 2 1 0 0 2	2,365	2,362 2,372	F
2 0 1	2,278	2,278	m
0 1 2	2,222	2,224	f
0 3 0 1 0 2 2 1 1	2,141	2,157 2,146 2,133	mf
1 3 0	1,973	1,973	mf
1 3 1	1,820	1,822	mf
1 2 2	1,787	1,789	m
2 0 2	1,749	1,751	m
3 1 0	1,671	1,671	f

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
0 4 0	1,600	1,600	m
0 0 3 3 1 1	1,579	1,581 1,576	tf
2 3 1	1,558	1,557	tf
3 2 0	1,523	1,523	mF
1 1 3	1,471	1,472	mf
1 2 3 3 1 2	1,366	1,368 1,366	m
3 3 0	1,346	1,344	m
0 4 2	1,326	1,326	mf
2 4 1	1,309	1,309	tf
1 4 2 3 2 2 0 5 0	1,282	1,285 1,281 1,280	mF
4 1 1	1,230	1,229	mf
4 2 0 1 5 1	1,203	1,203 1,202	mf

TABLEAU II

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
1 1 0	4,70	4,647	mF
0 2 0	4,58	4,549	mF
1 1 1 0 2 1	3,31	3,331 3,294	TF
2 0 0	2,714	2,703	m
1 3 0	2,652	2,645	mF
0 0 2	2,392	2,389	m
2 2 0 1 3 1	2,318	2,324 2,314	mF
1 1 2 0 2 2	2,122	2,125 2,115	ttf
2 2 1	2,092	2,090	ttf
0 4 1	2,067	2,054	ttf
1 3 2	1,774	1,773	m
2 4 0	1,737	1,740	f
3 1 1	1,657	1,658	f
2 4 1	1,631	1,635	mf
0 1 3	1,565	1,569	mf
1 0 3	1,530	1,528	m

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I/I_0
2 5 0 1 1 3	1,507	1,509 1,507	tf
3 3 1	1,477	1,474	tf
2 4 2	1,405	1,407	f
1 3 3	1,365	1,364	m
4 0 0	1,351	1,351	ttf
6 2 0	1,327	1,322	f
2 2 3	1,310	1,314	ttf
0 4 3 4 0 1 3 3 2 0 7 0	1,301	1,305 1,301 1,300 1,300	ttf
4 2 0 4 1 1	1,289	1,295 1,287	mf
3 5 0 0 6 2 2 5 2	1,278	1,280 1,280 1,276	mf
0 7 1	1,255	1,254	ttf
3 5 1 4 3 0	1,231	1,237 1,234	f
4 0 2 2 4 3	1,174	1,176 1,175	f

Par chauffage LiSiON α se transforme en LiSiON β; le point de transformation se situe vers 1 450°C. A cette température l'équilibre LiSiON α ⇆ LiSiON β est très facilement réversible. Par contre au-dessous de 1 100°C la vitesse de la réaction β → α est pratiquement nulle. Cette phase de haute température ne peut donc être isolée que si le chauffage est suivi d'une trempe brutale jusqu'à 1 100°C, ce que nous avons commodément réalisé avec un four à haute fréquence, le produit étant au contact d'une nacelle en molybdène.

Le diagramme Debye-Scherrer de LiSiON β, donné dans le tableau II, a pu être indexé dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a' = 5{,}406\ (12); \quad b' = 9{,}097\ (18); \quad c' = 4{,}778\ (8)\ \text{Å}.$$

La densité expérimentale $d_{exp} = 2{,}74$ est en très bon accord avec la densité calculée $d_{calc} = 2{,}758$ pour $Z = 6$.

La structure de ces deux phases, actuellement en cours d'étude, dérive de celle de la wurtzite. On peut, en tenant compte des rayons covalents tétraédriques des éléments et en supposant un désordre total des cations d'une part et des anions d'autre part, calculer une maille wurtzite élémentaire qui aurait pour paramètres :

$$a_W = 2\,\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{2}\,(r_{Li} + r_{Si} + r_N + r_O) = 3{,}20\ \text{Å}.$$

Nous avons pris pour r_{Si}, r_N et r_O, les valeurs données par Parthé (1) et pour r_{Li} celle trouvée pour $LiSi_2N_3$ (9).

On constate qu'entre a_w et les paramètres des deux mailles orthorhombiques existent les relations approchées suivantes :

$$a \simeq a_w\sqrt{3}; \quad b \simeq a_w; \quad c \simeq 2\,\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\,a_w;$$

$$a' \simeq a_w\sqrt{3}; \quad b' \simeq 3\,a_w; \quad c' \simeq 2\,\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\,a_w.$$

Le chauffage de LiSiON en atmosphère d'azote montre qu'il est stable jusqu'aux environs de 1 500°C et qu'il se décompose au-delà de cette température avec départ d'azote. Dès 660°C l'oxygène conduit au silicate $Li_2Si_2O_5$. L'eau et les acides même bouillants sont sans effet sur cet oxynitrure; il n'est attaqué que très lentement par des solutions concentrées de base à l'ébullition. L'analyse se fait après attaque par la soude ou la potasse anhydre fondue.

(*) Séance du 20 février 1978.

(1) E. Parthe, *Cristallochimie des Structures Tétraédriques*, Gordon and Breach Science Publishers, N.Y., 1972.
(2) N. A. Goryunova, *Chemistry of Diamond-Like Semiconductors*, Leningrad, University Press, 1963.
(3) F. Hulliger et E. Mooser, *Progress in Solid State Chemistry*, Pergamon Press, 2, 1965, p. 330.
(4) E. L. Amma et G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 252.
(5) R. Marchand et J. Lang, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 845.
(6) K. H. Jack, *J. of Mat. Sc.*, 11, 1976, p. 1135.
(7) J. Lang et J. P. Charlot, *Rev. Chim. Mineral.*, 7, 1970, p. 121.
(8) J. Guyader, F. F. Grekov, R. Marchand et J. Lang, *Rev. Chimie minérale*, (à paraître).
(9) J. David, Y. Laurent, J. P. Charlot et J. Lang, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 96, 1973, p. 21.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université de Rennes, avenue du Général-Leclerc, 35042 *Rennes Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale du tantalate de manganèse* $MnTa_2O_6$.

Note (*) de **Élisabeth Husson**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le tantalate de manganèse a été synthétisé et identifié à un composé de structure columbite par diffraction des rayons X sur poudre et par spectroscopies infrarouge et Raman. Le champ de force déterminé antérieurement pour les niobates de même structure a été ensuite transféré au tantalate de manganèse et une comparaison des constantes de force calculées pour les niobates et les tantalates a pu être faite.

The manganese tantalate has been synthesized and identified as a compound of columbite type structure by X ray diffraction and by infrared and Raman spectroscopy. The force field previously determined for isostructural niobates was then transferred to the manganese tantalate and a comparison of the calculated force constants for the niobates and tantalates was made.

Lors de précédentes publications, nous avons présenté l'étude par diffusion Raman et absorption infrarouge des niobates de formule générale MNb_2O_6 de structure columbite [(1), (2)]. Une analyse en coordonnées normales a été effectuée pour le niobate de calcium $CaNb_2O_6$ (3) et nous avons ensuite étendu l'étude à la série des neuf niobates (M = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) (4). Les tantalates $MnTa_2O_6$, $ZnTa_2O_6$ et $CdTa_2O_6$ sont mentionnés dans la littérature comme ayant la structure columbite; nous avons essayé de les synthétiser, puis nous les avons étudiés par diffraction des rayons X et spectroscopies infrarouge et Raman; puis nous avons déterminé leur champ de force par analyse en coordonnées normales en utilisant l'analyse qui a été faite sur les niobates de même structure. Les techniques expérimentales utilisées ont déjà été décrites dans une publication antérieure (2).

Synthèse et identification des composés. — Les trois tantalates ont été préparés à partir du pentoxyde de tantale Ta_2O_5 et des oxydes ZnO, CdO et MnO_2 en quantités stœchiométriques. Le tantalate de manganèse a été obtenu pur pour un traitement thermique de 60 h à 1 350°C. Son diagramme de poudre de diffraction des rayons X est en bon accord avec celui publié par Tavora (5) et les spectres infrarouge et Raman de ce composé présentent bien les caractéristiques d'un composé de structure columbite (2). Le tantalate de zinc que nous avons obtenu dans des conditions opératoires identiques présente un diagramme de poudre de diffraction des rayons X semblable à celui donné par Bayer (6), c'est-à-dire un spectre proche de celui d'une columbite mais avec quelques raies supplémentaires qui ne peuvent pas être indexées dans le système P *b c n* de la columbite (7). Bayer (6) donne le spectre d'absorption infrarouge de $ZnTa_2O_6$ entre 1 000 et 430 cm^{-1}; le spectre que nous avons obtenu présente les bandes d'absorption mentionnées par Bayer, mais il n'est pas caractéristique d'une columbite. Il en est de même pour le spectre de diffusion Raman (2). Il semble donc que le tantalate de zinc $ZnTa_2O_6$ ne possède pas la structure columbite. Bayer avait présenté cette structure comme une surstructure de la structure columbite; dans ces conditions, les différents types de liaisons Ta — O rencontrés dans cette structure seraient les mêmes que ceux de la columbite; or, nous n'avons pas vu par exemple sur notre spectre Raman, la raie très intense située vers 900 cm^{-1} pour tous les composés columbite et caractéristique des liaisons Nb — O et Ta — O terminales. Pour le tantalate de cadmium, il n'y a pas de diagramme de poudre de diffraction des rayons X publié dans la littérature; le diagramme que nous avons obtenu pour le composé préparé, présente de nombreuses raies qui peuvent être indexées dans le système P *b c n* par comparaison avec les spectres d'autres composés columbite; cependant, ici encore, les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman ne sont pas caractéristiques d'une columbite.

Plusieurs essais de synthèse des composés $ZnTa_2O_6$ et $CdTa_2O_6$ ont été faits, en modifiant la durée et la température du traitement thermique, mais nous ne sommes pas parvenus à une phase de structure columbite.

Nous avons donc effectué l'analyse en coordonnées normales sur le seul tantalate de manganèse.

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE INFRAROUGE ET RAMAN DE $MnTa_2O_6$. CHAMP DE FORCE. — Les valeurs des fréquences observées sur les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman sont données dans le tableau I; une assez forte absorption en diffusion Raman ne nous a pas permis d'obtenir les raies situées en dessous de 200 cm^{-1}. Par contre, en absorption infrarouge, nous avons pu aller jusqu'à 70 cm^{-1}. Les spectres obtenus sont tout à fait comparables à ceux des niobates de même structure (2) par l'intensité des bandes et même la valeur des fréquences.

TABLEAU I

Fréquences observées pour $MnTa_2O_6$ *en spectroscopie infrarouge et Raman*

Infrarouge (cm^{-1})			Raman (cm^{-1})	
876 (m)	395 (ép)	196 (m)	900 (TF)	435 (f)
850 (m)	380 (f)	181 (ép)	870 (ép)	408 (F)
845 (ép)	370 (f)	166 (m)	864 (m)	390 (m)
724 (TF)	345 (F)	156 (f)	720 (Ltf)	370 (ép)
640 (TF)	328 (f)	144 (f)	666 (m)	335 (m)
605 (ép)	325 (ép)	134 (f)	643 (m)	322 (m)
575 (TF)	302 (f)	124 (m)	619 (m)	292 (f)
512 (TF)	285 (m)	110 (F)	568 (F)	280 (m)
460 (F)	250 (F)	96 (f)	541 (F)	248 (f)
430 (ép)	210 (f)	78 (m)	488 (f)	228 (ép)
			463 (m)	210 (tf)
			443 (f)	206 (f)

TF, très fort; F, fort; m, moyen; f, faible; tf, très faible; ép, épaulement; L, large.

Nous avons ensuite utilisé l'analyse en coordonnées normales faite pour les niobates [(3), (4)] et nous avons fait un calcul des constantes de force pour $MnTa_2O_6$, en partant des constantes de force trouvées pour $MnNb_2O_6$ et en affinant ces valeurs jusqu'à obtention d'un bon accord entre fréquences observées et fréquences calculées. Le modèle de champ de force que nous avons choisi (3) est un champ de force de valence pour les liaisons situées à l'intérieur des chaînes de niobium (tantale) et d'oxygène. Par contre, pour les liaisons entre ces chaînes et les cations divalents, nous avons choisi un champ de force de type électrostatique en considérant seulement deux liaisons métal divalent-oxygène au lieu de quatre entre un cation divalent et une chaîne de niobium (tantale) et d'oxygène. Lors de l'affinement, nous avons seulement réajusté les constantes de force les plus importantes et les plus significatives, c'est-à-dire, les constantes de force d'élongation des liaisons Nb — O (Ta — O) et Mn — O et les constantes de force de déformation des angles O — Nb — O (O — Ta — O); les autres constantes de force de déformation et les constantes d'interaction sont restées identiques à celles du niobate de manganèse. Nous donnons dans le tableau II les valeurs moyennes des constantes de force de chaque type pour les deux composés $MnNb_2O_6$ et $MnTa_2O_6$.

TABLEAU II

Comparaison des constantes de force calculées pour $MnNb_2O_6$ *et* $MnTa_2O_6$

Constante de force	$MnNb_2O_6$ (mdyn/A)	$MnTa_2O_6$ (mdyn/A)	Indentification
f_{d_t}	5,21	5,85	Nb—O, Ta—O terminales
f_{d_b}	2,45	2,63	Nb—O, Ta—O de pont
f_{d_c}	0,99	0,99	Nb—O, Ta—O de chaîne
f_D	0,86	0,89	Mn—O
f_Y	0,50	0,52	O—Nb—O, O—Ta—O

DISCUSSION. — Le champ de force du tantalate de manganèse a pu être déterminé en transférant le champ de force défini pour le composé isostructural $MnNb_2O_6$ en réajustant uniquement les constantes de force d'élongation des liaisons Nb — O (Ta — O) et Mn — O et les constantes de force de déformation des angles O — Nb — O (O — Ta — O); nous avons dans ces conditions, obtenu un accord entre fréquences observées et fréquences calculées avec une erreur comprise entre 1 et 4 % selon les modes de symétrie. Ceci confirme la validité du champ de force précédemment défini pour les composés de structure columbite; bien qu'il soit simplifié dans son modèle et que nous n'ayons pas tenu compte de toutes les constantes d'interaction ([3]), il permet néanmoins de rendre compte de légères variations dans la force des liaisons lors du changement du métal divalent ([4]) ou lors du remplacement du niobium par le tantale.

Nous pouvons comparer les constantes de force trouvées pour $MnNb_2O_6$ et $MnTa_2O_6$. En ce qui concerne les liaisons Nb — O (Ta — O) elles sont de trois types différents selon que l'oxygène est relié à deux autres atomes de niobium (liaisons d_c de chaîne), à un autre atome de niobium et un atome de manganèse (liaisons d_b de pont) ou à deux atomes de manganèse (liaisons d_t terminales). On constate que seules les liaisons d_c ont une même valeur de constante de force; par contre, les liaisons d_b et d_t ont des constantes de force sensiblement plus élevées (d'environ 10 %) pour le tantalate que pour le niobate. Ce sont donc les liaisons Nb — O (Ta — O) qui pointent en direction des cations Mn^{2+} qui présentent une variation de constantes de force. On peut noter qu'ici, l'effet de masse ne joue aucun rôle. Si l'on compare maintenant les constantes de force des liaisons Mn — O dans le niobate et le tantalate, on observe une valeur très légèrement supérieure de la constante de force pour le tantalate. La constante de force de déformation des angles O — Ta — O est elle aussi légèrement supérieure à celle des angles O — Nb — O.

D'après ces résultats, on voit que l'intérieur des chaînes NbO_6 et TaO_6 présente un champ de force identique; mais les liaisons Ta — O qui sont dirigées vers le champ des cations divalents, sont plus fortes que les liaisons Nb — O homologues, les liaisons Mn — O étant également légèrement plus fortes dans le tantalate : ceci ne s'explique ni par la variation de masse puisque l'on observe l'effet inverse de l'effet attendu, ni par une variation d'électronégativité puisque le niobium est légèrement plus électronégatif que le tantale, mais on peut penser que c'est l'augmentation du nombre d'électrons autour du tantale par rapport au niobium, qui confère aux tantalates cette plus grande compacité. Ce phénomène a été rencontré par d'autres auteurs ayant étudié des niobates et tantalates isostructuraux [([8]), ([9])] et nous l'avons également rencontré lors de notre étude sur les composés MNb_2O_6 et MTa_2O_6 de structure blocs 1×2 ([10]).

CONCLUSION. — Cette étude nous a permis tout d'abord d'étudier les tantalates MTa_2O_6 (M = Mn, Zn, Cd) par diffraction des rayons X et spectroscopies infrarouge et Raman; nous n'avons pu mettre en évidence par ces techniques qu'un seul composé de structure columbite, le tantalate de manganèse. Les composés de zinc et de cadmium que nous avons obtenus, s'ils présentent des diagrammes de poudre de diffraction des rayons X dont un grand nombre de raies peuvent être indexées dans le système P *b c n*, ne présentent pas une structure columbite d'après leurs spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman.

Nous avons également, en utilisant les résultats expérimentaux obtenus pour le tantalate de manganèse, pu confirmer la validité du champ de force déterminé pour les niobates isostructuraux MNb_2O_6; ce champ simplifié est suffisamment précis pour que nous ayons pu distinguer une augmentation de la force du champ lorsque l'on passe d'un niobate à un tantalate, traduisant ainsi la plus grande compacité du réseau cristallin des tantalates par rapport à celui des niobates de même structure.

(*) Séance du 13 février 1978.

(1) E. HUSSON et NGUYEN QUY DAO, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 141.
(2) E. HUSSON, Y. REPELIN, NGUYEN QUY DAO, H. BRUSSET et E. FARDOUET, *Spectroch. Acta*, 33 A, 1977, p. 995-1001.
(3) E. HUSSON, Y. REPELIN, NGUYEN QUY DAO et H. BRUSSET, *J. Chem. Phys.*, 66, 1977, p. 5173-5180.
(4) E. HUSSON, Y. REPELIN, NGUYEN QUY DAO et H. BRUSSET, *J. Chem. Phys.*, 67, 1977, p. 1157-1163.
(5) S. TAVORA, *Anais. Acad. Brasileira Cienc.*, 27, 1955, p. 18.
(6) VON G. BAYER, *Ber Dtsch. Keram. Ges.*, 39, 1962, p. 535.
(7) E. HUSSON, Y. REPELIN, NGUYEN QUY DAO et H. BRUSSET, *Mat. Res. Bull.* (sous presse).
(8) V. R. MATTES, H. BIERBUSSE et J. FUCHS, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 385, 1971, p. 230.
(9) F. J. FARRELL, V. A. MARONI et T. G. SPIRO, *Inorg. Chem.*, 9, 1969, p. 2683.
(10) Y. REPELIN, E. HUSSON, NGUYEN QUY DAO et H. BRUSSET (à paraître).

Laboratoire de Chimie et Physicochimie minérales, Institut de Chimie, École centrale des Arts et Manufactures, 92290 Châtenay-Malabry.

CHIMIE MINÉRALE. — *Polymorphisme et conduction ionique du phosphate* $Na_3Fe_2(PO_4)_3$. Note (*) de **Marie Pintard-Scrépel, Ferdinand d'Yvoire** et **Francis Rémy**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le phosphate $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ présente deux transformations polymorphiques réversibles : $\alpha \rightleftarrows \beta$ à 95°C et $\beta \rightleftarrows \gamma$ à 145°C. Les variétés α, β et γ sont étroitement apparentées. Leurs caractéristiques cristallographiques ont été déterminées. Le composé est isotype de $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$. Il est échangeur de cations en milieu sel fondu et conducteur ionique.

DTA and X-ray powder diffraction studies of the phosphate $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ *show two reversible polymorphic transformations:* $\alpha \rightleftarrows \beta$ *at* 95°C *and* $\beta \rightleftarrows \gamma$ *at* 145°C. *The* γ *form is rhombohedral with* $a = 8{,}733$ (1), $c = 21{,}798$ (2) Å *at* 200°C; Z = 6; *space group* $R\bar{3}c$ *or* $R3c$. *The* β *form is very similar to* γ *but is probably a superstructure of it. The* α *form derives from the others by a monoclinic deformation:* $a = 15{,}127$ (4), $b = 8{,}722$ (2), $c = 8{,}793$ (1) Å, $\beta = 125{,}15$ (1)°, Z = 4, *space group* $C2/c$ *or* Cc. $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ *is isotypic with the compounds of the series* $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$. *Like them, it exchanges cations with molten salts and is an ionic conductor.*

Les phosphates $Na_3Fe_2(PO_4)_3$. 3 et 4 H_2O ont été préparés par Gamondès, d'Yvoire et Boullé ([1]). Leur thermolyse conduit, vers 600°C, à $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ anhydre cristallisé ([2]). Nous avons repris l'étude de ce composé.

Il peut être obtenu par synthèse directe à partir d'un mélange $Na_3PO_4 + 2\,FePO_4$ que l'on porte à fusion à 980°C.

L'ATD du phosphate $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ en montée de température met en évidence à 95 et 145°C deux effets endothermiques très faibles et, à 960°C, un pic intense dû à la fusion. Les effets inverses apparaissent au refroidissement.

La diffraction des rayons X par la méthode des poudres à l'aide d'une chambre chauffante utilisant le rayonnement CoK_{α_1} montre que les transformations à 95 et 145°C correspondent à des modifications structurales

$$Na_3Fe_2(PO_4)_3-\alpha \overset{95^\circ C}{\rightleftarrows} \beta \overset{145^\circ C}{\rightleftarrows} \gamma.$$

Les essais de trempe des variétés β et γ se sont révélés infructueux.

Le spectre de la variété γ s'indexe dans le système rhomboédrique (*voir* tableau). A 200°C, la maille hexagonale triple a pour paramètres

$$a = 8{,}733\ (1)\ \text{Å}, \quad c = 21{,}798\ (2)\ \text{Å}; \quad V = 1\,439{,}8\ \text{Å}^3, \quad Z = 6.$$

L'absence des raies $h\,0\,.\,l$ et $0\,k\,.\,l$ avec l impair conduit au groupe d'espace $R\bar{3}c$ ou $R3c$.

Le diagramme X de la forme β s'interprète de façon analogue si l'on néglige la présence de quelques raies supplémentaires très faibles : à 125°C, on trouve

$$a = 8{,}729\ (1)\ \text{Å}, \quad c = 21{,}725\ (2)\ \text{Å}, \quad V = 1\,433{,}4\ \text{Å}^3.$$

Les raies supplémentaires traduisent vraisemblablement une surstructure. Plusieurs supermailles sont envisageables, mais les données de diagrammes de poudres ne permettent pas de choisir entre elles.

Le spectre de la variété α présente des analogies avec les précédents mais certaines raies des spectres de β et γ y sont remplacées par des multiplets. Nous l'avons interprété en supposant une déformation monoclinique du réseau. Le programme d'indexation de Taupin ([3]) fournit plusieurs solutions très voisines. Les calculs d'affinement des paramètres et la comparaison

TABLEAU

$Na_3Fe_2(PO_4)_3-\alpha$

i	d_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$	$h'\ k'\ l'$
f	7,131	7,128	1 1 0	1 0 1
mF	6,192	6.192 6,184	1 1 $\bar{1}$ 2 0 0	0 1 2
mF	4,396	4,396	2 0 $\bar{2}$	1 0 4
F......	4,386	4,386	1 1 1	
mF	4,366	4,365	3 1 $\bar{1}$	1 1 0
f	4,360	4,361	0 2 0	
F......	3,7356	3,7354	3 1 $\bar{2}$	1 1 3
tF	3,7280	3,7287 3,7274	0 2 1 3 1 0	
m	3,5953	3,5948	0 0 2	0 0 6
tf......	3,5704	3,5718 3,5640	4 0 $\bar{2}$ 2 2 0	2 0 2
F......	3,0949	3.0961 3,0921	2 2 $\bar{2}$ 4 0 0	0 2 4
ttf	2,8543	2,8517	1 1 2	1 0 7
mF	2,8346	2,8345	5 1 $\bar{2}$	2 1 1
mF	2,8312	2,8316 2,8302	4 2 $\bar{1}$ 1 3 0	
ttF	2,7788	2,7783	3 1 $\bar{3}$	1 1 6
ttF	2,7730	2,7739 2,7717	0 2 2 3 1 1	
ttf	2,7614	2,7633 2,7611 2,7603	4 2 $\bar{2}$ 5 1 $\bar{1}$ 1 3 $\bar{1}$	1 2 2
F......	2,5221	2,5227 2,5224 2,5212	1 3 1 4 2 0 6 0 $\bar{2}$	2 1 4 3 0 0
tF	2,5184	2,5187	3 3 $\bar{1}$	

$Na_3Fe_2(PO_4)_3-\gamma$ à 200°C

i	d_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$
mF	6,215	6,214	0 1 2
tF	4,422	4,421	1 0 4
m	4,366	4,367	1 1 0
ttF	3,7430	3,7428	1 1 3
mf.....	3,6331	3,6330	0 0 6
ttf	3,5738	3,5727	2 0 2
F......	3,1070	3,1069	0 2 4
F......	2,8345	2,8344	2 1 1
ttF	2,7931	2,7928	1 1 6
tf......	2,7650	2,7651	1 2 2
f	2,5317	2,5315	2 1 4
F......	2,5214	2,5211	3 0 0
ttf	2,3901	2,3906	1 2 5
f	2,2112	2,2107	2 0 8
tf......	2,1836	2,1833	2 2 0
f	2,1179	2,1180	1 1 9
f	2,1061	2,1059	2 1 7
mF	2,0912	2,0945 2,0880	1 0 10 1 3 1
f	2,0711	2,0712	3 0 6
tf......	2,0600	2,0599	3 1 2
m	1,9726	1,9723	1 2 8
mf.....	1,8894	1,8903 1,8885	3 1 5 0 2 10
F......	1,8715	1,8714	2 2 6
f	1,8631	1,8630	0 4 2
mf.....	1,8166	1,8166	0 0 12
mf.....	1,7398	1,7398	1 3 7
mF	1,7335	1,7334	2 1 10

$h'\ k'\ l'$, indices dans le repère hexagonal en l'absence de déformation.

attentive des valeurs mesurées et calculées des distances réticulaires ont montré qu'une seule de ces solutions est compatible avec la précision des mesures. Elle correspond à une maille de paramètres

$$a=15,127\ (4)\ \text{Å},\quad b=8,722\ (2)\ \text{Å},\quad c=8,793\ (1)\ \text{Å},\quad \beta=125,15\ (1)°,$$
$$V=948,6\ \text{Å}^3;\quad Z=4;\quad \rho_{calc}=3,26\ g.cm^{-3},\quad \rho_{mes}=3,22\ g.cm^{-3}.$$

Les extinctions relevées conduisent au groupe spatial $C2/c$ ou Cc.

Le réseau de la variété α peut aussi être décrit à l'aide d'une maille (**a**′, **b**′, **c**′) analogue à la maille hexagonale des variétés β et γ. Cette maille pseudohexagonale est liée à la maille monoclinique (**a**, **b**, **c**) par les relations

$$\mathbf{a}'=(\mathbf{a}+\mathbf{b})/2,\quad \mathbf{b}'=(-\mathbf{a}+\mathbf{b})/2,\quad \mathbf{c}'=\mathbf{a}+3\,\mathbf{c}.$$

Elle a pour paramètres

$a' = b' = 8{,}731\ (2)$ Å, $c' = 21{,}569\ (3)$ Å, $\beta' = \pi - \alpha' = 90{,}14\ (1)°$, $\gamma' = 120{,}07\ (2)°$.

La déformation monoclinique est donc très faible.

Les données cristallographiques précédentes et l'examen des spectres X indiquent une isotypie entre $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ et les phosphates lacunaires rhomboédriques ($R\bar{3}c$) du type de $NaZr_2(PO_4)_3$ dont la structure a été établie par Hagman et Kierkegaard [4]. Récemment, Hong [5] a étendu l'étude de ce composé à la série $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ avec $0 \leqq x \leqq 3$ et trouvé que la symétrie est rhomboédrique dans tout le domaine de composition sauf au voisinage de $x = 2$ ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) où il observe une déformation monoclinique comparable à celle que nous décrivons pour $Na_3Fe_2(PO_4)_3$.

Hong [[5], [6]] a d'autre part mis en évidence les propriétés d'échange de cations en milieu sel fondu et la conductivité ionique élevée des composés $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$. Nous observons des propriétés similaires avec le phosphate $Na_3Fe_2(PO_4)_3$:

1. Mis en présence d'un grand excès de nitrate fondu MNO_3 (M = Li, K, Ag), il donne lieu à un échange entre les ions Na^+ et M^+. Ainsi, avec $LiNO_3$, nous avons obtenu $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ rhomboédrique, de paramètres $a = 8{,}310\ (2)$, $c = 22{,}506\ (5)$ Å; $V = 1\,346$ Å^3 groupe d'espace $R\bar{3}c$ ou $R3c$. Traité par le nitrate de sodium fondu, ce composé redonne $Na_3Fe_2(PO_4)_3$.

2. Des mesures de conductivité ont été effectuées par la méthode des quatre points en courant alternatif aux fréquences de 1 et 100 kHz sur un barreau de $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ de porosité voisine de 15 % obtenu par compression sous 600 bars et frittage à 800°C. L'étude en fonction de la température montre au voisinage de 100 et 150°C de brusques accroissements de la conductivité σ, probablement attribuables aux transformations $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \gamma$. A 300°C, σ atteint $3 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ et dépend peu de la fréquence utilisée. Les valeurs correspondantes de $\sigma(300)$ pour la série $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ varient selon x entre $2 \cdot 10^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ [6]. Entre 250 et 800°C, la courbe représentant $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1/T$ est une droite dont la pente correspond à une énergie d'activation de 0,29 eV.

Compte tenu des propriétés d'échange d'ions du phosphate $Na_3Fe_2(PO_4)_3$, il est très probable que sa conductivité élevée est essentiellement ionique, comme cela a été montré dans le cas des composés isotypes étudiés par Hong. Ce point reste cependant à confirmer.

Nous poursuivons l'étude du phosphate $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ et entreprenons celle d'autres phosphates $M^{I}_3 M^{III}_2(PO_4)_3$ susceptibles de présenter des propriétés analogues.

(*) Séance du 6 février 1978.

(1) J.-P. Gamondès, F. d'Yvoire et A. Boullé, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1697.
(2) J.-P. Gamondès, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1972, A.O. 7803.
(3) D. Taupin, *J. Appl. Cryst.*, 6, 1973, p. 380.
(4) L. O. Hagman et P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 1822.
(5) H. Y.-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 173.
(6) J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong et J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 203.

Laboratoire de Chimie appliquée,
Université Paris-Sud, Bât. 414, 91405 *Orsay*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle à l'aide de la notation des angles de torsion. Le cours stérique des réactions de syn-addition en série cyclohexadiénique.* Note (*) de **Edmond Toromanoff**, présentée par M. Léon Velluz.

Les hypothèses d'addition axiale non simultanée des éléments d'un réactif sur une oléfine et de moindre déformation conformationnelle au cours de la réaction, permettent d'interpréter et de prévoir la direction de la syn-addition de réactifs sur les 1.3 et 1.4-cyclohexadiènes.

It is possible to predict or interpret the outcome of the steric course of syn-additions to cyclohexadienes, taking into account the following assumptions: syn-addition of reagents to olefinic bonds does not take place in a single step and it involves the least amount of structural distortion. With respect to the average plane of the ring the direction of reagent addition to cyclohexadienes corresponds to the clockwise sign sequence of ring torsion angles as follows: to the (+0−) sequence corresponds β addition (above the plane); to the (−0+) sequence corresponds α addition (below the plane).

Poursuivant nos investigations dans le domaine de l'analyse conformationnelle dynamique des composés cycliques insaturés ([1]), nous avons trouvé qu'il est possible de prévoir et d'interpréter le cours stérique des « syn-additions » sur les dérivés 1.3- et 1.4-cyclohexadiéniques et notamment le cours stérique de l'époxydation, de l'hydroxylation, de l'hydroboration, de l'hydrogénation catalytique, de l'addition diénique et de l'addition 1.3-dipolaire, à l'aide de quelques hypothèses simples, explicitées ci-après, en tirant parti de la notation des angles de torsion ([2]).

Comme première hypothèse de base nous admettons que la direction d'addition sur les oléfines de divers réactifs, et notamment des réactifs électrophiles, correspond à une addition perpendiculaire ou, en tout cas, proche de la perpendicularité par rapport au plan des substituants de l'oléfme et d'un côté ou de l'autre de ce plan. Additionnellement la seconde hypothèse de base consiste à admettre que la réaction de syn-addition fait intervenir une addition dissymétrique, donc non simultanée, des éléments du réactif ([3]) sur les deux carbones insaturés de l'oléfine du diène cyclique. Tenant compte du principe de moindre déformation conformationnelle au cours de la réaction ([4]), les hypothèses précédentes impliquent que toute déformation affectant l'un des deux carbones insaturés de l'oléfme doit avoir lieu préférentiellement dans la direction axiale correspondant à la séquence des signes des angles de torsion : tout se passe donc comme si la « syn-addition » était préférentiellement « axiale » sur les dérivés cyclohexadiéniques.

SYN-ADDITIONS SUR LES CYCLOHEXADIÈNES. — Pour les dérivés 1.3- ou 1.4-cyclohexadiéniques existant, respectivement, dans les formes 1.3- ou 1.4-diplanaires (1.4-diplanaire = bateau), les règles fixant le cours de la syn-addition sont tout à fait analogues à celles qui ont été données pour les dérivés cyclopenténiques dans la forme enveloppe ([4]).

La direction d'addition des éléments du réactif est liée à la séquence des signes des angles de torsion, prise dans le sens des aiguilles d'une montre de la manière suivante :

— l'addition syn du réactif sur l'oléfme cyclique s'effectue au-dessus du plan moyen du cycle lorsque la séquence des signes est (+0−);

— l'addition syn du réactif sur l'oléfme cyclique s'effectue en dessous du plan moyen du cycle lorsque la séquence des signes est (−0+).

Lorsque le composé diénique peut exister dans deux formes en équilibre, à chaque forme correspond un produit de réaction déterminé et, dans ce cas, la prévision ou l'interprétation

du cours stérique de la réaction doit tenir compte aussi des facteurs stériques ou polaires (notamment des effets inducteurs d'halogènes, d'alcoxyles ou d'acyloxyles, de nitriles, etc.) ou des effets de proximité (par exemple effets d'orientation d'hydroxyles ou d'amines).

a DBr pentane (5)

b 72% C_6H_4 Cl(m) CO_3H_2 CH_2Cl_2 8% (6)

c C_6H_4 CO_3H CO_2H Ether 0° R=H, Ac (7)

d C_9H_{17} X H OH (9,10)

Fig. 1

Si le composé diénique ne peut adopter qu'une seule conformation, la direction d'addition du réactif est univoque et correspond à la séquence des signes des angles de torsion telle qu'elle a été indiquée ci-dessus.

Cyclohexadiènes 1.3. — Pour les diènes cycliques 1.3, l'effet de maintien de recouvrement des orbitales est opérant, ce qui renforce encore la stéréosélectivité de la réaction et rend plus aisée la prévision du cours stérique de la réaction (exemples *fig.* 1).

La *cis*-addition de l'acide deutériobromhydrique dans le pentane sur le cyclohexadiène [*fig.* 1 *a* ([5])] peut être interprétée de manière satisfaisante.

La stéréosélectivité de l'époxydation dans l'exemple *b* de la figure 1 ([6]) est d'autant plus remarquable que l'addition a lieu à l'intérieur de la concavité résultant de la jonction *cis* des deux cycles, sur le conformère le plus stable (absence de fortes interactions stériques de type 1.3 avec les substituants du cycle saturé et groupe ester stériquement moins comprimé).

L'époxydation ou l'osmylation de la forme 1.3 — diplanaire rigide du cycle B du stéroïde aromatique dans l'exemple *c* de la figure 1 ([7]) conduit, apparemment de manière exclusive, au dérivé 6 α 7 α attendu, bien que la double liaison Δ_6 ne soit encombrée stériquement ni du côté α, ni du côté β. Il semble aussi que l'hydrogénation catalytique de Δ_6 ait lieu du côté α ([8]).

Fig. 2

Enfin, les réactions sélectives d'hydrogénation catalytique ([9]), d'hydroxylation (*fig.* 1 *d*) ([10]), d'hydroboration ([11]), ont toujours lieu de manière apparemment exclusive d'après la littérature du côté α de la liaison oléfinique Δ_5 du diène $\Delta_{5,7}$ de l'ergostérol ou du déhydro-Δ_7 cholestérol. Cette stéréospécificité liée, selon nous, à la rigidité de la seule conformation 1.3-diplanaire que peut adopter le cycle B diénique contraste avec la stéréosélectivité souvent médiocre, observée dans le cas de l'oléfine isolée Δ_5 de stéroïdes ([12]) où le cycle B, conformationnellement mobile, peut adopter plusieurs formes remarquables.

CYCLOHEXADIÈNES-1.4. — Sur la figure 2 on a rassemblé quelques interprétations du cours stérique des réactions de syn-addition sur les diènes cycliques 1.4.

Dans l'exemple *a* de la figure 2 le produit principal de l'époxydation correspond à la forme bateau sur laquelle le substituant est équatorial ([13]); dans l'exemple *b* ([14]) l'effet conformationnel paraît imposer le sens de l'addition de diazométhane : les deux régio-isomères proviennent tous deux de l'addition du côté opposé à l'hydrogène angulaire.

En conclusion, il devient possible à l'aide d'hypothèses simples d'interpréter et de prévoir le cours stérique des additions syn et anti sur les dérivés cyclohexadiéniques.

(*) Séance du 6 février 1978.

(1) E. TOROMANOFF, *Tetrahedron* (sous presse).

(2) (*a*) R. BUCOURT in *Topics in Stereochemistry*, N. L. ALLINGER et E. L. ELIEL, éd., Wiley Interscience, 8, 1974, p. 159; (*b*) E. TOROMANOFF et R. BUCOURT, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3523.

(3) Pour l'addition dissymétrique de divers réactifs sur des oléfines *voir* K. B. SHARPLESS, A. Y. TERANISHI et J. E. BACKVALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1976, p. 3120. L'entité réactive de l'époxydation par les peracides serait pour nous OH^+.

(4) E. TOROMANOFF, Conférence présentée à Orsay le 7 septembre 1977 à l'occasion des *Journées de Chimie organique* de la Société chimique de France.

(5) G. S. HAMMOND et J. WARKENTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2554; un seul des conformères a été représenté sur la figure.

(6) E. J. COREY et D. S. WATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1973, p. 2303.

(7) J. IRIARTE, H. J. RINGOLD et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6105. L'osmylation de la liaison d'oléfme Δ_6 fournit le diol 6 α 7 α avec 74 % de rendement.

(8) E. A. NUNEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2756, L'addition α du tritium n'a pas été établie de manière univoque. Pour un exemple indiscutable d'addition α d'hydrogène sur une liaison Δ_6 *voir* A. C. GHOSH, B. G. HAZRA et W. L. DUAX, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 3091.

(9) (*a*) L. F. FIESER et M. FIESER, *Steroids, Reinhold*, 1959, p. 98 et 261; (*b*) D. N. KIRK et M. P. HARTSHORN, *Steroid Reaction Mechanisms*, Elsevier, 1968, p. 71; (*c*) A. J. BIRCH et K. A. M. WALKER, *J. Chem. Soc.*, C, 1966, p. 1894; *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4939.

(10) R. CRIEGEE, B. MARCHAND et H. WANNOWIUS, *Liebigs Ann. Chem.*, 550, 1942, p. 114.

(11) (*a*) Y. MAZUR, M. NUSSIM et F. SONDHEIMER, *Proc. Chem. Soc.* (*London*), 1959, p. 314; (*b*) Référence ([9b]), p. 79. L'addition de type SN 2' du proton en 8 β a lieu anti par rapport au reste borique 6 α orienté sur une forme 1.3-diplanaire (1).

(12) Par exemple avec l'acide monoperphtalique dans l'éther, le cholestérol fournit un mélange 60 : 40 d'époxydes α et β. Pour une discussion de cette question, *voir* G. BERTI, *Stereochemistry of Epoxyde Synthesis in Topics in Stereochemistry*, E. L. ELIEL et N. ALLINGER, ed., Wiley-Interscience, 7, 1973, p. 143.

(13) M. R. DEMUTH, P. E. GARRETT et J. D. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 634.

(14) W. J. GREENLEE et R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 6075.

Centre de Recherches Roussel-Uclaf, 102, *route de Noisy*, 93230 *Romainville*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique de dérivés aromatiques fluorés en milieu superacide dérivé du fluorure d'hydrogène.* Note (*) de **Jacques Devynck** et **Abderaouf Ben Hadid,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxydation de dérivés aromatiques fluorés (fluorobenzènes et fluoronaphtalène) a été étudiée dans le fluorure d'hydrogène anhydre en milieu basique (KF) et en milieu acide (SbF_5). Par voltampérométrie, on montre que le potentiel de demi-vague est indépendant du pH pour de nombreux composés et que l'oxydation est quasi réversible en milieu acide (SbF_5 0,1 M). Elle conduit alors à un radical cation chimiquement stable.

The electrochemical oxidation of aromatic fluorinated compounds (fluorobenzenes, octafluoronaphtalene) was performed in anhydrous hydrogen fluoride, in basic (KF) *and acidic* (SbF_5) *media. Voltammetric studies have shown that half-wave potential is independent of* pH *and that the electrochemical process is nearly reversible. Radical cations obtained in acidic medium are chemically stable.*

La fluoration des hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques par électrolyse dans le fluorure d'hydrogène anhydre a été très largement pratiquée ([1]). Elle conduit à des dérivés fluorés variés, fréquemment perfluorés, selon des mécanismes qui, malgré de très nombreuses études, restent encore en grande partie à préciser. Une fluoration sélective est possible, par oxydation à potentiel contrôlé de composés possédant des groupements fonctionnels variés. Pour l'étudier, il importe d'analyser le comportement électrochimique de dérivés intermédiaires partiellement fluorés. Nous décrivons le comportement électrochimique d'une famille de dérivés aromatiques fluorés dans deux milieux qui se situent pratiquement aux deux extrêmités de l'échelle de pH de HF anhydre : un milieu basique fort (solution de KF 0,1 M) et un milieu acide fort (SbF_5 0,1 M).

Le matériel utilisé pour la manipulation du fluorure d'hydrogène anhydre et pour la préparation des solutions a été décrit dans un précédent mémoire ([2]). Tous les potentiels sont mesurés par rapport à celui du couple Ag/Ag (1) (Ag+AgF 10^{-2} M dans HF+KF 1 M) dont le potentiel de 0,230 V par rapport à celui du couple Cu/CuF_2, KF 0,1 M dans KF 0,1 M ([3]). La concentration exacte de SbF_5 dans les solutions acides est déterminée par titrage potentiométrique ([4]). L'électrode indicatrice est de platine poli. Les expériences sont réalisées à 0°C.

Oxydation des dérivés aromatiques fluorés. — (*a*) *En milieu acide* $HF+SbF_5/SbF_6^-$ 0,1 M. — La plupart des composés envisagés (tableau) s'oxydent en une seule étape quasi réversible (*fig.*, B). La variation de la hauteur du pic d'oxydation (en voltampérométrie cyclique) I_p en fonction de la vitesse de balayage du potentiel : $I_p=f(\sqrt{v})$ est linéaire. Le processus est contrôlé par la diffusion ($0,01<v<0,1$ V.s^{-1}). Le rapport I_p (anodique)/I_p (cathodique) est peu différent de 1 aux vitesses considérées. Seul le tétrafluoro-1.2.3.5 benzène présente une seconde vague d'oxydation, proche du mur du solvant.

L'électrolyse à potentiel contrôlé des tétrafluoro- et pentafluoro-benzènes confirme l'échange d'un Faraday par mole et montre, de plus, que le produit d'oxydation est stable en solution. Pour les autres dérivés, la stabilité dépend de la nature du composé de départ. Une passivation de l'électrode est observée lors de l'électrolyse du mono et des difluorobenzènes.

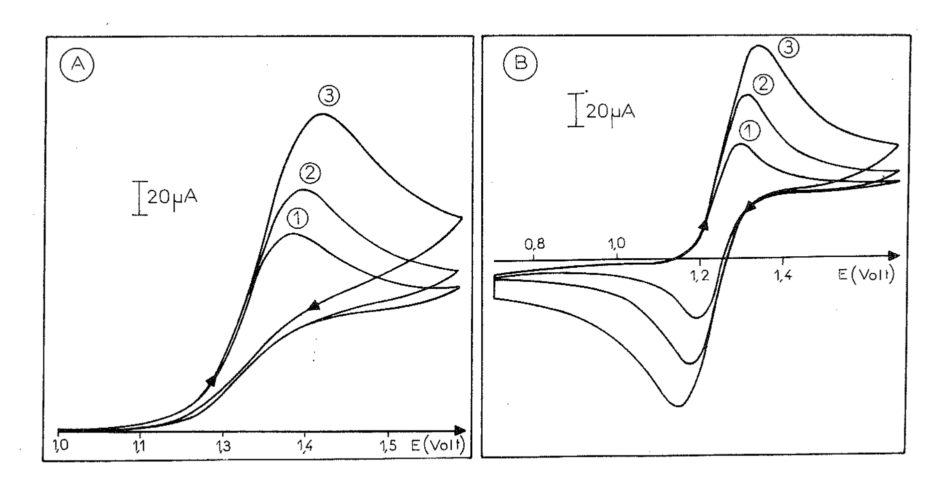
TABLEAU

Potentiel de demi-vague d'oxydation de dérivés aromatiques fluorés et analyse des courbes voltampérométriques
[*p*, pente de la droite, $E = f(\log(I_D - I)/I)$; valeur théorique : 0,054 V pour $n = 1$].

Composé	Milieu basique KF 0,1 M $E_{1/2}$ (V)	Milieu basique KF 0,1 M P	Milieu acide SbF_6^-/SbF_5 0,1 M $E_{1/2}$ (V)	Milieu acide SbF_6^-/SbF_5 0,1 M P
Fluorobenzène	0,870	0,060 ([a])	0,995	0,057 ([a])
Méta-difluorobenzène	≈1,005	– ([a])		
Para-difluorobenzène	0,881	0,070 ([a])	0,871	0,062 ([a])
Trifluoro-1.2.4 benzène	0,960	0,061	0,954	0,058
Trifluoro-1.3.5 benzène	1,250	– ([a])	1,250	–
Tétrafluoro-1.2.4.5 benzène	1,051	0,059	1,045	0,058
Tétrafluoro-1.2.3.4 benzène	1,183	0,075	1,189	0,066
Tétrafluoro-1.2.3.5 benzène	{ 1,148	0,090	1,145	0,058
	1,750	~	2,120	~
Pentafluorotoluène	1,165	0,078	1,160	0,058
Pentafluorobenzène	1,240	0,073	1,241	0,064
Hexafluorobenzène	1,455	0,12	1,457	0,056
Octafluoronaphtalène	0,610	0,053	0,615	0,056

([a]) Formation d'un composé non conducteur sur l'électrode qui provoque une passivation.

(*b*) *En milieu basique fort* KF 0,1 M. — L'oxydation comprend également une première étape, vraisemblablement mono électronique, mais moins proche de la réversibilité qu'en milieu acide (tableau). L'analyse de voltampérogrammes (*fig.*, A) montre qu'il existe une réaction chimique couplée. La coulométrie à potentiel contrôlé conduit, lorsqu'elle est



Oxydation du pentafluorobenzène $9 \cdot 10^{-3}$ M à une électrode de platine poli, dans le fluorure d'hydrogène anhydre. Voltampérométrie cyclique. A, milieu basique KF 0,1 M. Vitesse de balayage du potentiel ($V \cdot s^{-1}$) : (1) −0,060; (2) −0,100; (3) −0,166; B, milieu acide $SbF_6^- + SbF_5$ 0,1 M. Vitesse de balayage du potentiel ($V \cdot s^{-1}$) : (1) −0,050; (2) −0,125; (3) −0,250.

possible, à un nombre de Faraday par mole voisin de $2 (1{,}5 < n \leqq 2)$. Seuls les dérivés complètement fluorés (hexafluorobenzène et octafluoronaphtalène) sont oxydés suivant le même processus monoélectronique, en milieu basique comme en milieu acide.

Les mono et difluorobenzènes ainsi que le trifluoro-1.3.5 benzène ne peuvent pas être oxydés coulométriquement par suite de la formation d'un composé insoluble, non conducteur, sur l'électrode.

Les résultats décrits précédemment permettent les premières conclusions suivantes :

1. les dérivés fluorés s'oxydent dans HF à un potentiel d'autant plus élevé que le noyau porte un plus grand nombre d'atomes de fluor, conformément aux prévisions;

2. l'oxydation électrochimique de tous les composés, à l'exception du fluorobenzène, se place à un potentiel indépendant du pH. Si le fluorobenzène est vraisemblablement protoné en milieu acide du fait de son caractère basique, la non-variation du potentiel dans tous les autres cas implique que les fluorobenzènes ont un caractère basique trop faible. Ceci est en accord avec certains résultats de Olah et coll. (5) en ce qui concerne les dérivés complètement fluorés, ou des composés comme le pentafluoro ou les tétrafluoro qui ne sont protonés que dans $HF\text{-}SbF_5$ 1/1. Cependant les trifluorobenzènes, protonés dans $HSO_3F\text{-}SbF_5$ devraient également l'être dans un milieu $HF+SbF_5$ (même dilué en SbF_5). Des vérifications et des comparaisons de niveaux d'acidité sont encore nécessaires.

Le potentiel d'oxydation de certains composés complètement fluorés (octafluoronaphtalène, par exemple) peut être pris comme potentiel de référence indépendant du pH; son utilisation peut être utile dans un milieu comme HF ou la réalisation d'électrodes de référence stables pose des problèmes délicats;

3. l'oxydation de tous les composés correspond à la formation, dans une première étape, d'un radical-cation :

$$A_rH - e^- \rightleftarrows A_rH^{\overset{+}{\cdot}}$$

(radical parfois coloré : le tétrafluoro-1.2.3.5 est vert émeraude).

Ce radical-cation est chimiquement stable en milieu acide; une stabilité comparable a été observée dans HSO_3F+SbF_5 (6). Il n'est pas stable en milieu basique et une élévation progressive du pH se traduit par une disparition de $A_rH^{\overset{+}{\cdot}}$, dont la première étape est vraisemblablement une réaction de dismutation que nous nous efforçons de mettre en évidence.

(*) Séance du 13 février 1978.

(1) J. H. Simons, *J. Electrochem. Soc.*, 95, 1949, p. 47.
(2) J. Devynck, P. L. Fabre, A. Ben Hadid et B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem.*, 1978 (sous presse).
(3) B. Burrows et J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 348.
(4) J. P. Masson, J. Devynck et B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem.*, 64, 1975, p. 19.
(5) G. A. Olah et Y. K. Mo dans *Advances in Fluorine Chemistry*, Butterworth, London, 7, 1975, p. 69.
(6) J. P. Coleman, M. Fleischmann et D. Pletcher, *Electrochim. Acta*, 18, 1973, p. 331.

Laboratoire d'électrochimie analytique et appliquée,
E.N.S.C.P., 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75231 *Paris Cedex* 05;
Laboratoire de Chimie analytique,
I.N.S.T.N., B.P. n° 6, 91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ANALYTIQUE. – *Nouvelle méthode d'élution sélective pour l'extraction des métaux lourds de l'eau de mer sur résine chélatante.* Note (*) de **Janine Lamathe,** présentée par M. Gaston Charlot.

On décrit une méthode permettant d'isoler quantitativement les métaux lourds présents dans l'eau de mer. Par traitement à l'acide acétique dilué, on élimine totalement les métaux alcalins et alcalino-terreux fixés sur la résine avant d'éluer par paire : le zinc et le cadmium, le cuivre et le plomb. Dans ces conditions, les dosages peuvent être effectués avec le minimum d'interférences par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme.

A method for the quantitative isolation of heavy metals present in sea water is described. By treatment with diluted acetic acid, the alkaline and alkaline-earth metals fixed on the resin are totally eliminated, then the metals are eluted by pairs: zinc with cadmium, copper with lead. Under these conditions, the titrations can be carried out with a minimum of interference by flameless atomic absorption spectrometry.

Les dizaines de grammes de sels contenus par litre d'eau de mer rendent pratiquement impossible le dosage direct des métaux lourds qui y sont présents à des teneurs de l'ordre du microgramme. Pour éviter toute interférence, il est donc primordial d'isoler ces derniers.

En 1968, Riley et Taylor ([1]) proposaient l'utilisation d'une résine chélatante « Chelex 100 », renfermant des groupements amino-diacétate, pour séparer les métaux lourds de l'eau de mer. Étant donné la sensibilité de la spectrométrie d'absorption atomique (S.A.A.) avec flamme qu'ils utilisaient pour les dosages, ils étaient amenés à traiter de 1 à 10 l d'eau de mer.

En 1975, Evrard et coll. ([2]) transposaient cette technique au dosage des éléments-traces, dans les eaux interstitielles des sédiments marins, par S.A.A. sans flamme en n'utilisant plus que 50 ml d'échantillon.

Ces auteurs réalisaient les séparations sur des microcolonnes de résine chélatante sous la forme H^+.

En 1976, Adbullah et coll. ([3]) ainsi que Florence et Batley ([4]), au cours de leurs études sur la rétention des métaux lourds par cette résine, ont observé que le maximum d'efficacité est obtenu avec la forme Ca^{++} ([3]) ou Na^+ ([4]). Ils signalent également la fixation progressive, au contact de l'eau de mer, des cations alcalins et alcalino-terreux.

Nous avons constaté, de plus, que cette fixation se produit, quelle que soit la forme sous laquelle la résine est utilisée (sodium ou calcium).

Par exemple, 5 g de résine forme Ca^{++} (renfermant 70 mg de calcium) contiennent après passage de 50 ml d'eau de mer : 18 mg de magnésium, 3 mg de sodium et 37 mg de calcium.

Nous avons également confirmé que la séparation du zinc et du cadmium, en solution saline, est quantitative avec cette résine sous la forme Ca^{++}.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont élués simultanément avec les métaux lourds. Le rapport métaux alcalins et alcalino-terreux/métaux lourds qui, dans l'eau de mer, est de l'ordre de $10^7/1$ est encore après séparation sur résine de l'ordre de $10^4/1$. Nous avons donc étudié l'action des alcalins et alcalino-terreux sur le dosage des métaux lourds par S.A.A. sans flamme.

Par exemple, pour des teneurs de 50 mg/l, le sodium, le magnésium et le calcium provoquent des interférences d'intensité variable mais toujours très importantes pour les trois métaux étudiés (Cu, Pb et Cd). L'action du calcium sur le plomb semble, en outre, provoquer un effet de mémoire (*fig.* 1).

C'est pourquoi nous avons cherché les conditions permettant l'élimination totale des alcalins et alcalino-terreux de l'éluat final.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'éluant généralement préconisé pour l'élution des métaux lourds est l'acide nitrique 2 N.

Les alcalins et alcalino-terreux formant avec la résine des complexes moins stables que les métaux lourds, nous avons effectué des élutions en cascade avec des solutions d'acide nitrique de concentration croissante et avons pu établir que :

— le potassium et le sodium sont partiellement élués avec des acides dont la concentration varie entre 0,000 1 et 0,1 N;

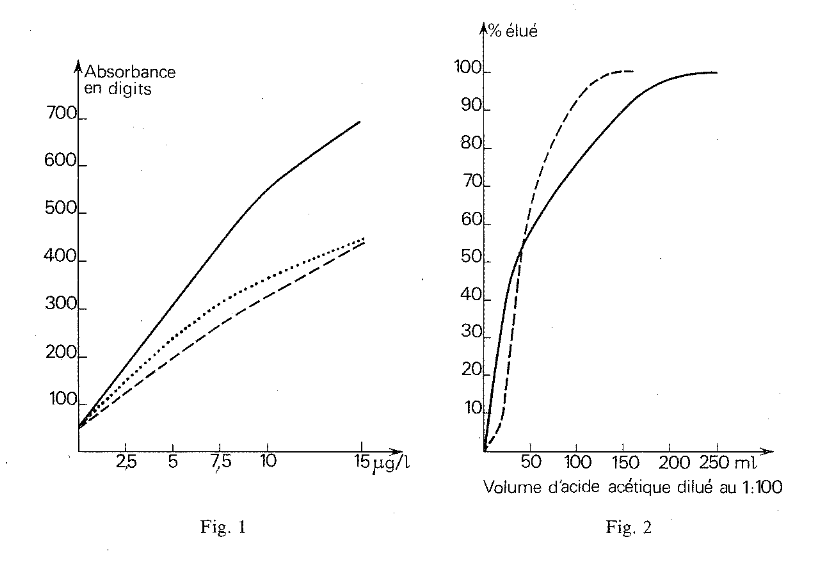


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbe d'étalonnage du plomb en milieu acide nitrique 0,1 N : ——— plomb seul; - - - - - plomb + 50 mg/l de calcium; .... plomb seul après série en présence de calcium.

Fig. 2. — Élution par l'acide acétique dilué : ——— calcium; - - - - - - - - magnésium.

— le calcium, le magnésium, le zinc et le cadmium sont élués totalement avec l'acide nitrique 0,01 N;

— le plomb et le cuivre sont élués totalement avec l'acide nitrique N.

Ces résultats montrent que les alcalins et les alcalino-terreux ne peuvent être séparés du zinc et du cadmium par utilisation d'acide nitrique. Seuls le plomb et le cuivre peuvent être isolés.

Nous avons alors envisagé l'utilisation d'un acide faible pour déplacer les alcalins et les alcalino-terreux. Étant donné que les métaux se fixent sur les atomes d'oxygène des groupements amino-diacétate de la résine, nous avons choisi l'acide acétique pour des raisons d'affinité chimique.

L'acide acétique a été dilué au 1 : 100 afin de maintenir la résine à un pH voisin de 2,9 pour ne pas provoquer une désorption partielle du cadmium.

Les courbes d'élution des alcalins et alcalino-terreux ont été réalisées avec 5 g de résine forme calcium après passage de 50 ml d'eau de mer. Le sodium et le potassium sont élués totalement dès le début du passage de l'acide acétique au 1 : 100. Le magnésium s'élue

beaucoup plus rapidement que le calcium, mais après passage de 250 ml d'acide acétique l'élution du calcium est totale (*fig.* 2).

Nous avons vérifié sur des mélanges de métaux lourds dans l'eau de mer que *l'acide acétique au* 1 : 100 *élimine totalement les alcalins et les alcalino-terreux sans entraîner les métaux lourds. Ces derniers sont ensuite isolés sélectivement à l'aide d'élutions en cascade par l'acide nitrique* 0,01 N *pour le zinc et le cadmium, puis par l'acide nitrique* N *pour le cuivre et le plomb.*

Nous proposons, en définitive, la technique opératoire suivante :

sur une microcolonne de résine « Chelex 100 », 100-200 mesh, forme Ca^{++} (diamètre 1 cm, hauteur 4 cm), on fait passer 100 ml d'eau de mer amenés à pH 7,6 par addition, soit d'ammoniaque dilué, soit d'acide nitrique dilué;

après lavage à l'eau distillée déionisée jusqu'à absence d'ions chlorure dans l'effluent, on élue les alcalins et alcalino-terreux par passage de 250 ml d'acide acétique dilué au 1 : 100. Cet éluat est rejeté;

on lave la résine avec 25 ml d'eau distillée déionisée afin d'éliminer l'acide acétique restant dans le volume interstitiel du lit de résine;

on élue ensuite successivement par 100 ml d'acide nitrique 0,01 N le zinc et le cadmium, puis par 10 ml d'acide nitrique N le cuivre et le plomb (cet éluat est dilué à 100 ml afin d'avoir une concentration en acide nitrique égale à 0,1 N au moment du dosage).

L'application de cette méthode à des solutions synthétiques renfermant 10 µg de cuivre, 10 µg de plomb et 2 µg de cadmium par litre d'eau de mer a donné les résultats suivants :

TABLEAU

Métal	Quantité dans le mélange (µg/l)	Quantité éluée (µg/l)			Rendement (%)
		1er essai	2e essai	3e essai	
Cu...........	10	9,00	8,2	7,80	78 à 90
Pb............	10	7,60	7,30	7,70	73 à 77
Cd...........	2	1,54	1,50	1,46	73 à 77

Ces résultats peuvent être considérés comme satisfaisants, la technique du dosage par S.A.A. sans flamme comportant une imprécision non négligeable qui influe indéniablement sur l'estimation du rendement.

CONCLUSION. — Nous proposons l'utilisation de la résine « Chelex 100 » sous la forme calcium et une nouvelle technique d'élution sélective qui permet, par traitement à l'acide acétique dilué, d'éliminer totalement les alcalins et les alcalino-terreux avant de procéder à l'élution par paire des métaux lourds. Le zinc et le cadmium sont élués par l'acide nitrique 0,01 N, le cuivre et le plomb par l'acide nitrique N.

En utilisant la spectrométrie d'absorption atomique sans flamme, le dosage des métaux lourds peut être effectué, avec le minimum d'interférences, à partir de 100 ml d'eau de mer.

Cette technique peut être également appliquée aux eaux douces qui renferment en moyenne 150 mg d'alcalino-terreux par litre.

(*) Séance du 27 février 1978.

(1) J. P. RILEY et D. TAYLOR, *Anal. Chim. Acta*, 40, 1968, p. 479-485.
(2) M. EVRARD, G. MICHARD et D. RENARD, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 681.
(3) M. I. ABDULLAH, O. A. EL-RAYIS et J. P. RILEY, *Anal. Chim. Acta*, 84, 1976, p. 363-368.
(4) T. M. FLORENCE et G. E. BATLEY, *Talanta*, 23, 1976, p. 179-186.

Service de Chimie, Laboratoire central des Ponts et Chaussées,
58, *boulevard Lefebvre*, 75732 *Paris Cedex* 15.

CHIMIE ORGANIQUE. — *N'-thioacylformamidines et sels d'(aza-2 propène-2 ylidène) ammonium N,N-disubstitués.* Note (*) de **Jean-Claude Meslin, Alain Reliquet, Françoise Reliquet** et **Célestin Tea-Gokou,** présentée par M. Henri Normant.

Les préparations des sels de (méthylthio-3 aza-2 propène-2 ylidène) ammonium sont décrites ainsi que leurs réactions avec quelques amines.

Are described the preparations of (3-methylthio 2-aza 2-propenyliden) ammonium salts and their reactions with some amines.

A la suite des vinylogues de thioamides, les enchaînements thioacylformamidiniques ont été étudiés au laboratoire.

Des Notes précédentes [(1) à (3)] ont relaté la réaction des amines avec les sels de (méthylthio-3 allylidène) ammonium $\overset{+}{\overline{CH_3S-\underset{|}{C}-CH-\underset{|}{C}-N}}\!\!<\ X^-$ (sels résultant de la méthylation des vinylogues de thioamides). Il s'avère que cette réaction est une méthode générale d'accès aux sels de vinamidinium $>\overset{+}{\overline{N-\underset{|}{C}-CH-\underset{|}{C}-N}}\!\!<\ X^-$. Les réactions ci-après conduisent aux analogues azotés dans lesquels un atome d'azote remplace le groupement méthine central.

1. Les N'-thioaroyl ou (N'-méthylthiocarbothioyl) amidines (I) ont été préparées par condensation mole à mole du diéthylacétal d'un amide sur le thiobenzamide ou (le dithiocarbamate de méthyle) (4) :

$$R-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-NH_2 + \begin{matrix}EtO\\ \\ EtO\end{matrix}\!\!>\underset{\underset{R'}{|}}{C}-NR_1R_2 \longrightarrow R-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N=\underset{\underset{R'}{|}}{C}-NR_1R_2 + 2\,C_2H_5OH.$$

(I)

Le tableau I rassemble les points de fusion et les rendements de préparation des amidines (I).

TABLEAU I

$$R-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N=\underset{\underset{R'}{|}}{C}-NR_1R_2$$

R	R'	$-NR_1R_2$	F (°C) Réf.	Rdt (%)
C_6H_5	H	$N(CH_3)_2$	59-61 (4)	81
C_6H_5	H	NC_5H_{10}	89-91	67
C_6H_5	H	NC_4H_8O	95-98	42
C_6H_5	CH_3	$N(CH_3)_2$	113-114	42
SCH_3	H	$N(CH_3)_2$	83-84	83

L'action de l'iodure de méthyle, sans solvant, sur les composés (I) conduit à des composés (II) correspondant à l'addition d'une mole d'iodure de méthyle par mole de (I). La structure du composé résultant a été établie par l'un d'entre nous (5) : la méthylation affecte l'atome de soufre

$$\underset{\text{(I)}}{R-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-N=\underset{\underset{R'}{|}}{C}-N\langle^{R_1}_{R^2}} \xrightarrow{ICH_3} \underset{\text{(II)}}{R-\overset{\overset{SCH_3}{|}}{C}-N-\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{+}{C}}-N\langle^{R_1}_{R_2}\ I^-}$$

Les iodures (II) ayant une stabilité médiocre, leur purification ne peut être effectuée que par lavages successifs à l'éther sulfurique et au benzène; les résultats analytiques sont néanmoins satisfaisants. Le tableau II rassemble les points de fusion et les rendements de préparation des sels (II).

TABLEAU II

$$R-\overset{\overset{SCH_3}{|}}{C}-N-\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{+}{C}}-N\langle^{R_1}_{R_2}\ I^-$$

R	R'	$-NR_1R_2$	F (°C) Réf.	Rdt (%)
C_6H_5	H	$N(CH_3)_2$	178-182 (5)	82
C_6H_5	H	NC_5H_{10}	147-150	Quantitatif
C_6H_5	H	NC_4H_8O	115-120	Quantitatif
C_6H_5	CH_3	$N(CH_3)_2$	165-168	Quantitatif
SCH_3	H	$N(CH_3)_2$	132-135	96

Spectres de RNM ^1H ($CDCl_3$) : déplacement chimique du méthylthio vers $2{,}70.10^{-6}$ (singulet). Déplacement chimique du proton N—CH (R'=H) vers $8{,}8.10^{-6}$ (singulet).

2. La réaction des amines avec les iodures (II) peut évoluer de deux manières selon la nature de l'amine réagissante.

Avec une alkylamine secondaire, il y a substitution nucléophile du groupement alkylamino au groupement méthylthio s'accompagnant de la transamination du reste aminé initial.

$$C_6H_5-\overset{\overset{SCH_3}{|}}{C}-N-\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{+}{C}}-N\langle^{R_1}_{R_2}\ I^- \xrightarrow{HN<} \underset{\text{(III)}}{C_6H_5-\overset{\overset{\overset{\backslash/}{N}}{|}}{C}-N-\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{+}{C}}-N\langle\ X^-}$$

La réaction est effectuée dans l'éthanol anhydre; l'amine, utilisée en excès, est séchée sur potasse; le choix de l'anion est fixé par les difficultés de cristallisation : le triiodure est obtenu en traitant l'iodure correspondant par une solution alcoolique saturée d'iode.

Le tableau III rassemble les sels d'(amino-3 phényl-3 aza-2 propène-2 ylidène) ammonium (III).

TABLEAU III

$$C_6H_5-C(SCH_3)\cdots N(R')\cdots \overset{+}{C}\cdots N\langle^{R_1}_{R_2}\ I^- \xrightarrow{HN\langle} C_6H_5-C(N\langle)\cdots N(R')\cdots \overset{+}{C}\cdots N\langle\ X^-$$

$-N\langle^{R_1}_{R_2}$	R'	$-N\langle$	X^-	F (°C)	Rdt (%)
$N(CH_3)_2$	H	$N(CH_3)_2$	I_3^-	77	76
NC_5H_{10}	H	NC_5H_{10}	I_3^-	102-103	66
$N(CH_3)_2$	H	NC_5H_{10}	I_3^-	102-103	23
NC_4H_8O	H	NC_4H_8O	I_3^-	122-125	80
$N(CH_3)_2$	H	NC_4H_8O	I_3^-	122-125	22
$N(CH_3)_2$	CH_3	$N(CH_3)_2$	I^-	176-177	95

Dans le cas où R est un groupement méthylthio il se produit une double substitution

$$CH_3-S-C(SCH_3)\cdots N\cdots \overset{+}{CH}\cdots N\langle^{CH_3}_{CH_3}\ I^- \xrightarrow{HN(CH_3)_2} (CH_3)_2N-C(N(CH_3)_2)\cdots N\cdots \overset{+}{CH}\cdots N\langle^{CH_3}_{CH_3}\ I^-$$

F (°C) = 112-113 (hygroscopique); Rdt (%) = 47.

Avec les arylamines primaires, le site d'attaque est modifié et il en découle une réaction de dégradation

$$C_6H_5-C(SCH_3)\cdots N\cdots \overset{+}{CH}\cdots N\langle^{CH_3}_{CH_3}\ I^- \xrightarrow{ArNH_2} {}^{Ar}_{H}\rangle N\cdots \overset{+}{CH}\cdots N\langle^{CH_3}_{CH_3}\ I^-$$

Ar = C_6H_5; F (°C) = 170-173; Rdt (%) = 75;
Ar = p-$CH_3C_6H_4$; F (°C) = 250-253; Rdt (%) = 90.

(*) Séance du 23 janvier 1978.

(¹) A. RELIQUET et F. CLESSE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1374.
(²) A. RELIQUET, F. CLESSE et H. QUINIOU, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2198.
(³) A. RELIQUET et F. RELIQUET-CLESSE, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 689.
(⁴) H. WEIDINGER et H. EILINGSFELD, Belg. Patent 629972, 1963; German Patent Application (DOS) 23.3.62 (Badische Anilin und Soda Fabrik A.G.); C.A., 1964, 61, p. 1803.
(⁵) J. C. MESLIN et H. QUINIOU, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 3055.

Laboratoire de Chimie organique II,
Faculté des Sciences, 38, *boulevard Michelet,* 44000 *Nantes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de chlorures d'acide encombrés sur quelques énolates d'ester ou d'acide α, α-disubstitués. Synthèse de nouvelles cétones très ramifiées.* Note (*)

de **Claude Lion**, présentée par M. Henri Normant.

Les énolates d'ester ou les dianions d'acide α, α-disubstitués du type RR'CHCOOR'' (R = R' = Me ou Et; R = Me ou Et, R' = *t*-Bu avec R'' = H ou Et) sont acylés par des chlorures d'acide tertiaires particulièrement encombrés, $R_1R_2R_3CCOCl$ ($R_1 = R_2 = R_3 =$ *i*-Pr; $R_1 =$ *t*-Bu, $R_2 = R_3 =$ Et; $R_1 =$ *t*-Bu, $R_2 =$ *i*-Pr, $R_3 =$ Et). La réaction conduit aux esters et acides β-cétoniques très ramifiés RR'C(COOR'')$COCR_1R_2R_3$. Ces nouveaux composés par décarboxylation ouvrent une voie d'accès aux cétones pentasubstituées RR'CHCO$CR_1R_2R_3$ difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

Acylation of α, α-disubstituted ester enolates or the α-anion of α, α-disubstituted carboxylic acid salts, RR'CHCOOR'' (R = R' = Me *or* Et; R = Me *or* Et, R' = *t*-Bu, R'' = H *or* Et) *with α, α, α-trisubstituted hindered acid chlorides* $R_1R_2R_3CCOCl$ ($R_1 = R_2 = R_3 =$ *i*-Pr; $R_1 =$ *t*-Bu, $R_2 = R_3 =$ Et; $R_1 =$ *t*-Bu, $R_2 =$ *i*-Pr, $R_3 =$ Et) *yields the branched β-ketoester or β-ketoacid* RR'C(COOR'')$COCR_1R_2R_3$. *The latter yields new pentasubstituted ketones upon decarboxylation.*

Les énolates d'ester ou de sels d'acide carboxyliques sont de précieux intermédiaires de synthèse, leurs propriétés nucléophiles sont en effet très couramment utilisées pour former une nouvelle liaison carbone-carbone dans beaucoup de réactions [(1)-(8)]. Ils sont généralement obtenus par action d'une base sur un ester ou un acide carboxylique [(1), (2), (5)] par réaction du lithium métallique (3), d'un homocuprate d'alkyllithium (4) avec un α-bromoester et par addition d'un radical anion sur un acide possédant en α de la fonction carbonyle un ou plusieurs hydrogènes (6).

Les énolates d'ester ou de sels d'acide sont susceptibles d'être alkylés par les halogénures d'alkyle [(1)-(6)], ils réagissent aisément avec les époxydes (5 c), les cétones [(5 b), (5 d)], pour conduire aux hydroxyesters et hydroxyacides correspondants. Par action d'un agent acylant, chlorure d'acide [(3), (5)-(7)] ou anhydride d'acide (8), ils fournissent les esters et acides β-carbonylés.

Esters et acides β-carbonylés nous ont paru une classe de composés particulièrement intéressante dans la synthèse de cétones. En effet, leur décarboxylation, réaction connue depuis fort longtemps, est une excellente méthode de préparation de cétones [(6), (7), (9)].

L'acylation des énolates d'ester ou des dianions d'acide a fait l'objet de nombreuses recherches mais les structures étudiées sont généralement peu encombrées [(3), (6)-(8)]. Récemment, nous avons montré que l'accès à des chlorures d'acide tertiaires très substitués du type $R_1R_2R_3CCOCl$ ($R_1 = R_2 = R_3 =$ *i*-Pr; $R_1 =$ *t*-Bu, $R_2 = R_3 =$ Et, $R_1 =$ *t*-Bu, $R_2 =$ *i*-Pr, $R_3 =$ Et par exemple) était possible. Dans ce travail préliminaire, nous éprouvons la réaction d'acylation des énolates d'ester ou des dianions d'acide α, α-disubstitués par ces chlorures d'acide tertiaires. Nous montrons que cette réaction, suivie de saponification préalable des β-cétoesters et de décarboxylation, permet la synthèse de cétones pentasubstituées particulièrement encombrées.

La synthèse des esters et des acides α, α-disubstitués ainsi que celle des chlorures d'acide tertiaires, utilisés dans ce travail, a été décrite précédemment (2). L'énolate de l'ester est formé par action du lithium métallique sur l'α-bromoester [(3), (10)] à − 25° ou du diisopropylamidure de lithium sur l'ester à 0° [(1), (2)]. Le dianion de l'acide est obtenu par addition de deux équivalents de diisopropylamidure de lithium sur l'acide à 0° (5). Refroidi à −78°, l'énolate est acylé par le chlorure d'acide, on isole le composé β-carbonylé. Le β-cétoester

est saponifié en β-cétoacide qui, par chauffage, se décarboxyle en cétone pentasubstituée ([7]). Les structures des esters et acides disubstitués sont de la forme RR'CHCOOR" alors que celles des chlorures d'acide sont du type $R_1R_2R_3CCOCl$.

RR'CHCOOR"	$R_1R_2R_3CCOCl$
R = R' = Me, R" = Et,	$R_1 = R_2 = R_3$ = Me ou *i*-Pr,
R = R' = Et, R" = H,	R_1 = *t*-Bu, $R_2 = R_3$ = Et,
R = Me ou Et, R' = *t*-Bu, R" = Et,	R_1 = *t*-Bu, R_2 = *i*-Pr, R_3 = Et.

Le tableau résume nos résultats.

TABLEAU

Synthèse de cétones pentasubstituées par acylation d'énolates d'ester ou de dianions d'acide suivie de décarboxylation

Exp. n°	Énolate	$R_1R_2R_3CCOCl$	Cétone	%
1.	$Me_2CHCOOEt$	*t*-BuCOCl	*t*-BuCO*i*-Pr	92
2.	$Me_2CHCOOEt$	*t*-$BuEt_2CCOCl$	*t*-$BuEt_2CCO$*i*-Pr	12
3.	MeEtCHCOOH	*t*-BuCOCl	*t*-BuCO*sec*Bu	73
4.	$Et_2CHCOOH$	*t*-$BuEt_2CCOCl$	*t*-$BuEt_2CCOCHEt_2$	6
5.	$Et_2CHCOOH$	*t*-Bu*i*-PrEtCCOCl	*t*-Bu*i*-$PrEtCCOCHEt_2$	3
6.	*t*-Bu (Me) CHCOOEt	*t*-BuCOCl	*t*-BuCOCH (Me) *t*-Bu	79
7.	*t*-Bu (Me) CHCOOEt	*i*-Pr_3CCOCl	*i*-Pr_3CCOCH (Me) *t*-Bu	4
8.	*t*-Bu (Et) CHCOOEt	*t*-BuCOCl	*t*-BuCOCH (Et) *t*-Bu	78
9.	*t*-Bu (Et) CHCOOEt	*t*-Bu*i*-PrEtCCOCl	*t*-Bu*i*-PrEtCCOCH (Et) *t*-Bu	3

La synthèse de nouvelles cétones pentasubstituées est possible par la séquence

$$RR'CHCOOR'' - RR'C(COOR'')COCR_1R_2R_3 - RR'CHCOCR_1R_2R_3.$$

Les difficultés se situent d'une part au niveau de l'énolisation de l'ester ou de l'acide initial et, d'autre part, dans l'action du chlorure d'acide encombré sur l'énolate intermédiaire.

Nos études antérieures ([2]) ont montré que l'énolisation des esters α, α-disubstitués est relativement aisée alors que celle des acides est plus difficile sinon impossible pour les composés plus encombrés. Il est donc préférable pour des structures α, α-disubstituées ramifiées d'opérer au stade ester. Le β-cétoester intermédiaire est saponifié en milieu acide pour les cas peu encombrés (expériences 1 et 6) [([9]), ([11])] et en présence de *t*-BuO^-K^+ dans le DMSO ([12]) pour les systèmes plus ramifiés (expériences 2, 7, 8 et 9); la décarboxylation du β-cétoacide se fait par chauffage à 160-180° ([7]).

Nos résultats montrent également l'importance de l'encombrement stérique du groupe acylant. En effet, les rendements baissent très rapidement lorsque l'on passe du chlorure de pivaloyle pris comme référence (expériences 1, 3, 6 et 8) aux chlorures d'acide plus ramifiés (expériences 2, 4, 5, 7 et 9) ([13]).

La synthèse de cétones pentasubstituées très encombrées a été réalisée par action d'un chlorure d'acide tertiaire sur un énolate d'ester ou de sel d'acide α, α-disubstitué, suivie de décarboxylation. Cette méthode bien que très sensible à l'encombrement stérique du chlorure d'acide, permet l'accès à de nouvelles structures.

(*) Séance du 27 février 1978.

(1) R. J. Cregge, J. L. Hermann, C. S. Lee, J. E. Richman et R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 2425; J. L. Hermann et R. H. Schlessinger, *Ibid.*, p. 2429.

(2) J. E. Dubois et J. A. MacPhee, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1977, p. 694; J. E. Dubois, C. Lion et Y. Bonzougou, *J. Chem. Res.*, 1978 (sous presse).

(3) J. Villieras, P. Perriot, M. Bourgain et J. F. Normant, *J. Organometallic Chem.*, 102, 1975, p. 129.

(4) C. Lion, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 894.

(5) (*a*) P. L. Creger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2500; (*b*) *Ibid.*, 92, 1970, p. 1396; (*c*) *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 1907; (*d*) G. W. Moersch et A. R. Burkett, *Ibid.*, 36, 1971, p. 1149.

(6) B. Angelo, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 293; B. Angelo et H. Normant, *Bulgarian Acad. Sc.*, 8, n° 5, 1975 et ref. citées; N. L. Holy, *Chem. Rev.*, 74, 1974, p. 243.

(7) A. P. Krapcho, D. S. Kashdan, E.G.E. Jahngen et A. J. Lovey, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 1189.

(8) R. Couffignal et J. L. Moreau, *J. Organometallic Chem.*, 127, 1977, C 65.

(9) Pour une revue générale, *voir* H. Henecka, *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl éd., G. Thieme, Stuttgart, VII, 2 *b*, 1976, p. 1338.

(10) Cette méthode à l'avantage d'éviter la présence d'une autre base dans le milieu, susceptible de réagir compétitivement avec le chlorure d'acide.

(11) Dans l'expérience 1, on peut isoler également la cétone de transposition *t*-Bu (Me) CHCOMe, *voir* J. E. Dubois et P. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 6993 et 6999.

(12) F. C. Chang et N. F. Wood, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2969.

(13) Ces résultats sont en excellent accord avec ceux de Creger (5*c*) dans l'addition de dianions d'acide aux cétones.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Université de Paris VII, associé au C.N.R.S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,* 75005 *Paris.*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Le pachysontol, composé aromatique nouveau extrait du* Pachypodanthium staudtii *Engl. et Diels, Annonacées.* Note (*) de **Françoise Bévalot, Michel Lebœuf** et **André Cavé,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Trois composés aromatiques ont été isolés des écorces de *Pachypodanthium staudtii :* le triméthoxy-.4.5 styrène, l'asaronaldéhyde et le pachysontol; ce dernier est nouveau : c'est le ±(éthoxy-1' hydroxy-2') éthyl-1 triméthoxy-2 . 4 . 5 benzène, dont la structure a été établie par interprétation de ses spectres de RMN et de masse. La signification phytochimique de ces composés aromatiques est discutée.

Isolation of three aromatic compounds from barks of Pachypodanthium staudtii *: 2,4,5-trimethoxy-styrene, asaronaldehyde and a new compound pachysontol. Its structure has been determined by* NMR *and* MS *data as* ±(1'-*ethoxy* 2'-*hydroxy*) 1-*ethyl* 2,4,5-*trimethoxy benzene. The phytochemical significance of these aromatic compounds is discussed.*

Pachypodanthium staudtii Engl. et Diels est une Annonacée arborescente largement répandue dans les forêts denses humides de l'Afrique tropicale [(1), (2)]. Certaines populations de Côte-d'Ivoire se servent des écorces comme ingrédient de leurs poisons de flèches (3); ces écorces sont également fréquemment utilisées en médecine traditionnelle locale dans des indications variées [(3), (4), (5)]. Dans le cadre de l'étude systématique des alcaloïdes des Annonacées, un des buts de notre travail a été d'extraire et d'identifier les alcaloïdes du *Pachypodanthium staudtii :* la détermination de la structure de l'alcaloïde principal, la pachypodanthine, a été précédemment décrite (6); depuis, sept autres alcaloïdes isoquinoléiques, dont quatre sont nouveaux, ont été isolés et leur description fait l'objet d'une autre publication (7). Au cours de cette étude, trois composés aromatiques neutres ont également été isolés à partir des écorces de tronc et de branches; la présente Note leur est consacrée, plus particulièrement à l'un d'entre eux, apparemment nouveau, pour lequel le nom de *pachysontol* est proposé.

Le premier composé aromatique neutre, présent en quantité importante, est le triméthoxy-2.4.5 styrène, **1**. Précédemment son isolement à partir d'une espèce voisine, *Pachypodanthium confine* Engl. et Diels (8), a été décrit et il a été retrouvé en abondance dans des écorces de *Pachypodanthium staudtii* d'origines géographiques différentes, à la fois par Waterman (9) et par nous-mêmes (8).

1 : Triméthoxy-2 . 4 . 5 styrène

2 : Asaronaldéhyde

Le second produit neutre a été identifié, par examen de ses spectres infrarouge, de masse et de RMN, au triméthoxy-2 . 4 . 5 benzaldéhyde ou asaronaldéhyde, **2**, dont la présence ici peut s'expliquer par une coupure oxydative de la chaîne vinylique du triméthoxystyrène. L'asaronaldéhyde a déjà été extrait par divers auteurs à partir d'autres sources végétales, telles que *Acorus calamus, Daucus carota, Asarum europaeum* (10).

Le pachysontol, qui n'existe qu'en faible quantité, se présente sous la forme d'une huile incolore, incristallisable; $[\alpha]_D = 0$; ultraviolet (éthanol, nm) : 233 et 290; infrarouge (CCl_4, cm^{-1}) : 3 590 (alcool), 1 610 et 870 (noyau aromatique). La formule brute $C_{13}H_{20}O_5 = 256,29$, déduite de l'analyse centésimale, est confirmée par spectrométrie de masse. Le spectre de RMN ($CDCl_3$, 60 MHz, δ en parties par million, J en hertz) présente : à 1,22 un triplet de 3 H, J = 7 (CH_3 d'un groupe éthyle); centré sur 3,47 un quadruplet de 2 H, J = 7 (CH_2 de l'éthyle); centré sur 3,60 un doublet mal résolu de 2 H, J = 5, couplant avec un triplet mal résolu de 1 H centré sur 4,82, J = 5 $\left(-CH_2-CH\langle\right)$; à 3,80, 3,83 et 3,87 trois singulets de 3 H (trois méthoxy aromatiques); à 6,50 et 6,90 deux singulets de 1 H (deux protons aromatiques situés en *para* l'un de l'autre); enfin, à 2,20 un signal élargi disparaissant par deutériation (OH alcoolique). L'interprétation de ce spectre indique que le pachysontol possède le même noyau triméthoxy-2.4.5 benzénique que les deux produits précédents, substitué en 1 par une chaîne latérale $C_4H_9O_2$; l'un des oxygènes est engagé dans une fonction alcool, ce qui est confirmé par la formation d'un dérivé mono-acétylé par acétylation pyridinée; l'autre oxygène fait vraisemblablement partie d'une fonction éther-oxyde.

Des expériences de double irradiation, en RMN, apportent des informations complémentaires : l'irradiation de la zone des CH_2 transforme en singulets les triplets à 1,22 et à 4,82; l'irradiation du CH_3 à 1,22 simplifie le quadruplet à 3,47 et celle du CH à 4,82 simplifie le doublet à 3,60. Ceci permet de déduire la présence, dans la chaîne latérale, des deux enchaînements suivants : $-OCH_2CH_3$ et $>C-CH(OR)-CH_2(OR')$, qui sont également compatibles avec le déplacement à champ faible des signaux des deux CH_2 et du CH.

A ce stade, il est possible de postuler pour le pachysontol l'une ou l'autre des deux structures **3** et **4**.

3 : Pachysontol

4

L'oxydation de la fonction alcool, soit en aldéhyde, soit en cétone conjuguée, devrait permettre de lever l'ambiguïté. Deux essais ont été tentés, mais se sont révélés infructueux : l'un par l'anhydride chromique en milieu sulfurique dans l'acétone, 10 mn à température ambiante, a conduit à des dégradations de la molécule; l'autre, par l'oxyde de manganèse dans le chloroforme, 18 h à température ambiante, a laissé le pachysontol inchangé; ce dernier échec rend peu plausible la structure **4** dans laquelle la fonction alcool, située en position benzylique, aurait dû être facilement oxydée.

L'enregistrement du spectre de RMN du pachysontol dans le DMSO d6 en l'absence d'humidité (conditions dans lesquelles l'échange de l'hydrogène de l'hydroxyle alcoolique est arrêté et où il est donc possible d'observer son couplage caractéristique avec le ou les

hydrogènes situés en α de l'OH), n'a pas non plus permis de trancher car le signal du proton alcoolique se trouve en partie occulté par celui du CH et il est impossible de dire avec certitude s'il s'agit d'un triplet (structure **3**) ou d'un doublet (structure **4**). De même, des spectres de RMN enregistrés dans $CDCl_3$ en présence de quantités croissantes de Eu (f.o.d)$_3$ [(heptafluoro-diméthyl-octane-dione) europium], ne sont pas probants : en effet, plusieurs sites de complexation sont présents et il n'est pas exclu que l'oxygène de l'éther et celui de l'alcool, vu leur proximité, participent ensemble à la formation du complexe; les résultats obtenus sont cependant plutôt en faveur de la structure **3**.

Ce sont deux arguments, tirés de l'examen du spectre de masse du pachysontol et du spectre de RMN de l'acétyl-pachysontol, qui en définitive nous ont permis d'opter pour la structure **3**.

Sur le spectre de masse du pachysontol, le pic moléculaire M^+ 256 est de faible intensité (10 %). Le pic de base (100 %) se trouve à *m/e* 225, soit M-31; cette fragmentation peut provenir de la perte d'un méthoxy aromatique; mais la forte intensité de cette fragmentation ne peut s'expliquer que par la perte d'un CH_2OH. L'existence de cette dernière fragmentation est démontrée par la présence d'un pic à *m/e* 197 (40 %), dont la filiation à partir de *m/e* 225 par perte des éléments de C_2H_4 est attestée par l'observation d'un pic métastable *m** 172,48 (schéma) :

$$(CH_3O)_3-C_6H_2-\underset{\displaystyle m/e\ 225}{\overset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{|}{CH}}-O-CH_2-CH_3} \xrightarrow[m^*\ 172{,}48]{-C_2H_4} \underset{m/e\ 197}{(CH_3O)_3-C_6H_2-CH=\overset{+}{O}H.}$$

La structure **3** du pachysontol est également confirmée par le spectre de RMN ($CDCl_3$) de l'acétyl-pachysontol. Par rapport au spectre du pachysontol, les signaux de l'éthyle, des méthoxy et des protons aromatiques demeurent pratiquement inchangés; on note la présence à 2,07 du singulet du groupe acétyle; surtout on constate le déplacement vers les bas champs du triplet du CH (OR) et du doublet du CH_2 (OR') : mais alors que le déblindage du premier est faible (δ 4,92 au lieu de 4,82), celui du second est important (δ 4,13 au lieu de 3,60), ce qui indique bien que la fonction acétyle — et donc la fonction alcool du pachysontol — est portée par le CH_2 (structure **3**) et non par le CH (structure **4**). Le pachysontol est par conséquent le ±(éthoxy-1' hydroxy-2') éthyl-1 triméthoxy-2.4.5 benzène.

La présence chez *Pachypodanthium staudtii* de ces trois composés aromatiques dérivés du triméthoxy-2.4.5 benzène appelle plusieurs remarques. D'un point de vue chimiotaxinomique, l'étude des constituants secondaires autres que les alcaloïdes est également intéressante, et on ne dispose que de connaissances assez limitées sur les constituants non azotés des Annonacées; parmi ceux-ci, l'isolement à partir de *Uvaria ovata* d'un autre composé aromatique, le triméthoxy-2.3.6 benzoate de benzyle, a été récemment décrit ([11]). Le triméthoxy-2.4.5 styrène, avant d'être retrouvé chez les *Pachypodanthium*, n'avait été rencontré que chez une Pipéracée, *Peperomia pellucida* ([12]); des amides aromatiques dérivés du triméthoxy-2.4.5 benzène existent également chez des Pipéracées, en particulier *Piper guineense* ([13]); l'asaronaldéhyde est présent chez une Aristolochiacée, *Asarum europaeum* ([10]); chez ces trois familles, Annonacées, Pipéracées, Aristolochiacées, existent des alcaloïdes isoquinoléiques de type aporphinique ou apparenté : des liens chimiotaxinomiques semblent donc établis entre ces familles, ce qui va dans le sens des relations phylogénétiques existant entre les Magnoliales, les Pipérales et les Aristolochiales ([14]).

Enfin, il est intéressant de noter que la molécule de triméthoxy-styrène se lie à une partie de type isoquinoléique pour constituer un des alcaloïdes isolés du *Pachypodanthium staudtii* et du *P. confine*, la staudine (7), qui se révèle être un alcaloïde d'un type structural nouveau. Il existe donc chez les *Pachypodanthium* un système biosynthétique capable d'intégrer dans un alcaloïde isoquinoléique une unité aromatique neutre, ce qui, à notre connaissance, n'a jamais été signalé.

(*) Séance du 27 février 1978.

(1) A. AUBRÉVILLE, *La Flore forestière de la Côte-d'Ivoire*, 2e éd., Paris, I, 1959.
(2) A. LE THOMAS, *Famille des Annonacées*, in *Flore du Gabon*, A. AUBRÉVILLE, éd., Paris, 16, 1969.
(3) J. KERHARO et A. BOUQUET, *Plantes médicinales et toxiques de la Côte-d'Ivoire, Haute-Volta*, O.R.S.T.O.M., Paris, 1950.
(4) F. SANDBERG, *Cahiers de la Maboké*, 3, 1965, p. 5.
(5) A. BOUQUET, *Féticheurs et Médecines traditionnelles du Congo-Brazzaville* (*Mémoire O.R.S.T.O.M.*, n° 36, Paris, 1969).
(6) F. BÉVALOT, M. LEBŒUF et A. CAVÉ, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 865.
(7) F. BÉVALOT, M. LEBŒUF et A. CAVÉ, *Pl. méd. Phytoth.*, 11, 1977, p. 315.
(8) F. BÉVALOT, M. LEBŒUF, A. BOUQUET et A. CAVÉ, *Pl. méd. Phytoth.*, 10, 1976, p. 179.
(9) P. G. WATERMAN, *Phytochem.*, 15, 1976, p. 347.
(10) M. JACOBSON, I. KEISER, D. H. MIYASHITA et E. J. HARRIS, *Lloydia*, 39, 1976, p. 412 (et références citées).
(11) K. PANICHPOL, R. D. WAIGH et P. G. WATERMAN, *J. Pharm. Pharmacol.*, 28, 1976, p. 71 p.
(12) L. OLIVEROS-BELARDO, *Perfum. Essent. Oil Record*, 58, 1967, p. 359.
(13) I. ADDAE-MENSAH, F. G. TORTO, C. I. DIMONYEKA, I. BAXTER et J. K. M. SANDERS, *Phytochem.*, 16, 1977, p. 757 (et références citées); B. L. SONDENGAM, S. F. KIMBU et J. D. CONNOLLY, *Phytochem.*, 16, 1977, p. 1121 (et références citées).
(14) A. CRONQUIST, *The Evolution and Classification of Flowering Plants*, Thomas Nelson and Sons, London, 1968.

F. B. et M. L. : *Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Médecine et de Pharmacie*, 25000 *Besançon;*
A. C. : *Faculté de Pharmacie*, 92290 *Châtenay-Malabry.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-isopropylamine. Mise en évidence de trois nouveaux hydrates.* Note (*) de **Jean-Claude Rosso, Roland Favier** et **Luce Carbonnel,** présentée par M. Paul Laffitte.

Le diagramme de phases du système eau-isopropylamine (iP) établi dans son ensemble révèle l'existence de trois nouveaux hydrates : iP . 6,5 H_2O à décomposition peritectique (−18,5°C), iP . 1,5 H_2O et iP . 0,5 H_2O à fusions congruentes (−67,5 et −86,5°C). Cinq équilibres invariants complètent le solidus du système dans lequel l'octohydrate déjà connu est retrouvé.

Binary system: water-isopropylamine (iP) *is completely settled for the first time: four compounds are observed* iP . 8 H_2O *described by Pickering, and three new hydrates: with 6.5; 1.5 and 0.5 moles of water by mole of amine. Octo, sesqui and hemihydrates melt congruently at* −4.9; −67.5; −86.5°C; iP . 6.5 H_2O *undergoes peritectic decomposition at* −18.5°C. *Five eutectic reactions are noted: four stable at* −11; −68.5 *and* −104°C *and one metastable eutexia at* −93°C.

Après avoir étudié des systèmes eau-éthers cycliques et apporté des résultats nouveaux concernant les clathrates ([1]), deux d'entre nous, désireux de savoir si les hétérocycles azotés de diamètres convenables étaient capables d'engendrer ces hydrates cubiques, ont établi des diagrammes de phases de systèmes eau-imines cycliques ([2]). C'est ainsi que les clathrates du type I de la pyrrolidine, de l'azétidine, de la pyrroline et de la propylène-imine ont été signalés pour la première fois.

Nous reprenons maintenant l'étude de systèmes eau-amines aliphatiques. Des hydrates d'amines déjà signalés par Pickering ([3]) et Somerville ([4]) ont été plus récemment examinés du point de vue de la cristallographie. G. A. Jeffrey, R. K. MacMullan et coll. [([4]) à ([7])] ont ainsi décrit de nouveaux types de clathrates qui s'ajoutent aux deux variétés cubiques déjà connues. Lorsqu'on relit le volumineux travail que publia Pickering en 1893 on admire la somme de résultats obtenus. Gibbs avait énoncé la loi des phases depuis peu ([8]), il n'était pas question de déterminer la composition d'une phase intermédiaire par exploitation calorimétrique des invariants. En opérant par congélation de solutions, l'auteur est parvenu à tracer des portions de liquidus et à mettre en évidence des hydrates à fusions congruentes pour quelques méthyl, éthyl, propyl et butylamines.

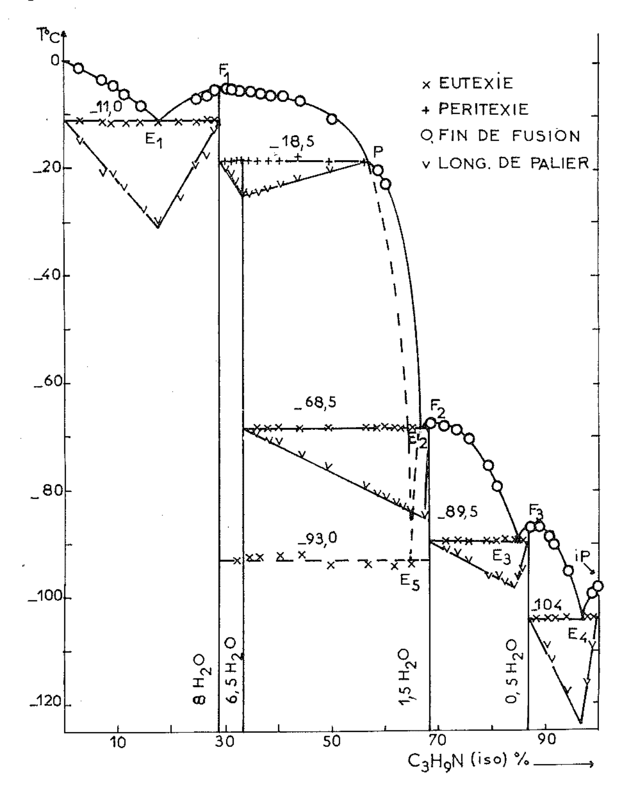
Les propylamines ont d'abord retenu notre attention et c'est le système eau-isopropylamine (iP) qui fait l'objet de la présente Note. Pickering y avait décelé deux hydrates. L'un, que sa fusion congruente permettait de formuler iP . 8 H_2O; les cristaux de l'autre se voyant attribuer une formule hypothétique iP . 3,5 H_2O.

Nous avons étudié les équilibres liquide-solide de ce système par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges totalement cristallisés par trempe brutale dans l'azote liquide, soumis ensuite à un chauffage linéaire, et éventuellement recuits ([9]). Nous employons un produit « Carlo Erba » pur que nous conservons anhydre sur tamis moléculaire. Il cristallise spontanément au refroidissement brutal et fond à −98°C; température intermédiaire entre les valeurs contradictoires portées dans les tables de constantes : −101 ([10]) et −95,2 ([11]).

Le diagramme de phases est reproduit sur la figure, les compositions pondérales sont portées en abscisses; les températures, en degrés Celsius, en ordonnées. On note la présence de quatre hydrates, dont trois sont à fusions congruentes, comportant 8, 3/2 et 1/2 molécules d'eau, le quatrième qui se décompose péritectiquement à −18,5°C en contient 6,5 par molécule d'amine. On remarque encore six paliers d'invariance : cinq eutexies dont une métastable et une péritexie. C'est leur exploitation calorimétrique basée sur la construction graphique de Tammann qui précise la composition des phases en présence.

Les invariants. — Les courbes d'analyse thermique classées par concentration pondérale croissante se répartissent en cinq groupes, chacun correspondant à un invariant stable.

L'eutexie glace à −11,0°C. — Entre 0 et 29 p. cent toutes les courbes présentent un accident thermique constant à −11°C, suivi d'une brisure de fin de fusion à température



variable. Le triangle de Tammann, construit en portant les longueurs de paliers à partir de l'horizontale d'invariance prise comme origine, permet de fixer la composition des trois phases qui participent à l'équilibre isobare

à −11°C :

$$\text{Glace} + \text{Hydrate I (29 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Liq } E_1 \text{ (17,5)}.$$

Péritexie à −18,5°C. — Les courbes correspondant aux mélanges titrant de 29 à 56 p. cent révèlent des accidents à basse température que nous analyserons plus loin, suivis à −18,5°C d'un palier. Leurs points figuratifs sont suffisamment nombreux pour que le triangle des effets thermiques assigne des compositions précises aux trois phases en présence

à $-18,5°C$:

$$\text{Hydrate II (33,5 p. cent)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Hydrate I (29)} + \text{Liq P (56)},$$

29 p. cent d'amine donnent à l'hydrate I la formule $C_3H_9N.8\,H_2O$.

Eutexie stable à $-68,5°C$. — Les thermogrammes fournis par les magmas de teneurs comprises entre 33,5 et 68,6 p. cent montrent des arrêts eutectiques à $-68,5°C$. Là encore leur mesure permet de construire le triangle visible sur la figure à cette température. Les sommets attribuent aux trois phases présentes les compositions indiquées ci-dessous :

à $-68,5°C$:

$$\text{Hydrate II (33,5 p. cent)} + \text{Hydrate III (68,6)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Liq } E_2 \text{ (66,5)}.$$

La composition de l'hydrate 33,5 p. cent déduite de deux invariants correspond à la formule $iP.6,5\,H_2O$.

Eutexie métastable à $-93°C$. — Les courbes qui ont enregistré les deux invariants précédents accusent pour la plupart un accident à $-93°C$. Il s'agit d'un palier métastable qu'il convient d'effacer avant de poursuivre l'analyse thermique. Il suffit, pour cela, d'interrompre le chauffage dès sa manifestation, de tremper à nouveau le tube laboratoire dans l'azote liquide et de reprendre la montée en température. En portant sur la figure l'intervalle de composition dans lequel il apparaît à $-93°C$, on voit qu'il s'agit vraisemblablement d'une eutexie métastable qui a lieu quand l'hydrate II ne cristallise pas. Nous essayerons de la préciser après avoir décrit le liquidus.

Eutexie stable à $-89,5°C$. — Entre 69 et 86,8 p. cent d'amine, les enregistrements signalent un arrêt invariant de forte amplitude, suivi de fins de fusions très nettes. Le « Tammann » construit, avec comme origine l'horizontale $-89,5$, montre qu'une nouvelle eutexie intervient

à $-89,5°C$:

$$\text{Hydrate III (68,6 p. cent)} + \text{Hydrate IV (86,8)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Liq } E_3 \text{ (84,5)}.$$

Encadré par deux eutexies stables l'hydrate III (68,6 p. cent) se formule donc $iP.1,5\,H_2O$.

Eutexie stable à $-104°C$. — Les thermogrammes des solutions de teneur supérieure à 87 p. cent comportent un seul palier à $-104°C$ puis une brisure de fin de fusion. La construction du triangle des effets thermiques élucide une dernière réaction eutectique

à $-104°C$:

$$\text{Hydrate IV (86,8 p. cent)} + iP_{(s)} \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Liq } E_4 \text{ (97,0)}.$$

Ce nouvel hydrate à fusion congruente contenant 86,8 p. cent d'isopropylamine est un hémihydrate $iP.0,5\,H_2O$.

Les deux constituants et leurs quatre combinaisons sont en équilibre avec leurs solutions saturées le long des six branches de liquidus tracées en tenant compte des températures de fin de fusion.

Le liquidus comprend :

— *la branche de glace* OE_1;

— *celle de l'octohydrate* E_1F_1P caractérisée par la fusion congruente de cette phase à $-4,95°C$. Elle se prolonge métastable le long de PE_5;

— *la ligne* PE_2 le long de laquelle précipitent les cristaux de iP . 6,5 H_2O à fusion non congruente (— 18,5). La solubilité de cet hydrate varie peu dans cet intervalle de 50°, la pente du liquidus très accentuée explique le manque de netteté des fins de fusion;

— *la branche* $E_2\,F_2\,E_3$ qui correspond à la précipitation du sesquihydrate à partir de ses solutions saturées. Il fond presque en limite de congruence à —67,5°C;

— *la courbe* $E_3\,F_3\,E_4$ traduit les équilibres de l'hémihydrate avec ses solutions saturées. Son maximum confirme encore la formule de cette phase. Enfin l'isopropylamine cristallise anhydre le long de la portion E_4 iP très courte.

Les prolongements métastables des branches de l'octo et du sesquihydrate PE_5 et $E_2\,E_5$ se coupent en E_5 sur le palier d'eutexie métastable et permettent d'écrire cette réaction

à —93°C :

$$\text{iP}.8\ H_2O + \text{iP}.1{,}5\ H_2O \xrightarrow{\text{échauf}} \text{Liq}\ E_5\ \text{(env. 65)}.$$

Le tableau rassemble les coordonnées des points remarquables du diagramme.

TABLEAU

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition iP (p. cent)	Réaction au refroidissement
Eutexie stable.........	—11,0	Liq E_1 17,5	Liq E_1 → Glace + iP.8 H_2O
Peritexie stable........	—18,5	Liq P 56,5	Liq P + iP.8 H_2O → iP.6,5 H_2O
Eutexie stable.........	—68,5	Liq E_2 66,5	Liq E_2 → iP.6,5 H_2O + iP.1,5 H_2O
Eutexie stable.........	—89,5	Liq E_3 84,5	Liq E_3 → iP.1,5 aq + iP.0,5 aq
Eutexie stable.........	—104	Liq E_4 97,0	Liq E_4 → iP.0,5 aq + iP (s)
Eutexie métastable.....	—93	Liq E_5 env. 65	Liq E_5 → iP.8 aq + iP.1,5 aq

Au cours de ce travail nous avons retrouvé l'octohydrate de Pickering et rectifié la formule de la phase qui se décompose à —18,5°C (iP . 6,5 H_2O). En outre, nous signalons pour la première fois un sesqui et un hémihydrates à fusions congruentes : —67,5 et —86,5°C.

(*) Séance du 27 février 1978.

(1) L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *J. Sol. State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(2) L. CARBONNEL et J. C. ROSSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1043.
(3) S. U. PICKERING, *Trans. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 141.
(4) W. C. SOMERVILLE, *J. Phys. Chem.*, 35, 1931, p. 2412.
(5) G. A. JEFFREY et R. K. MACMULLAN, *Prog. Inorg. Chem.*, 8, 1967, p. 43.
(6) R. K. MACMULLAN, H. JORDAN et G. A. JEFFREY, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 1218.
(7) C. S. BRICKENHAMP et D. PANKE, *J. Chem. Phys.*, 58, 1973, p. 5284.
(8) W. GIBBS, *Transactions Acad.*, Connecticut, juin 1876.
(9) A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, Masson, Paris, 1973.
(10) *Agenda Dunod*, Dunod, Paris, 1966.
(11) *Handbook of Chemistry and Physics*, C.R.C. Press, 54e éd. 1973-1974.

Laboratoire de Chimie Physique minérale et macromoléculaire, U.E.R. Scientifique de Luminy, 70, *route Léon-Lachamp*, 13288 *Marseille Cedex* 2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés électriques de nouveaux verres à base de* ZrF_4.
Note (*) de **Dominique Leroy** et **Denis Ravaine,** présentée par M. Ivan Peychès.

Les propriétés électriques de nouveaux verres à base de ZrF_4 sont étudiées; la conductivité totale est mesurée par la méthode du diagramme d'impédance complexe. Les valeurs observées pour la conductivité et l'énergie d'activation de conduction sont respectivement de l'ordre de $10^{-6} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ à 200°C et de 18 kcal/mole. Il est montré également que ces verres sont exclusivement conducteurs par ions fluorure.

The electrical properties of new ZrF_4 *glasses are studied. The total conductivity is measured by complex impedance diagram plots. The observed values for the conductivity and the activation energy for conduction are about* $10^{-6} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ *at* 200°C *and* 18 kcal/mole *respectively. Moreover, it is shown that these new glasses conduct by fluoride ions.*

L'étude des propriétés électriques des verres fluorés récemment synthétisés au laboratoire de Chimie minérale D de Rennes ([1]), a été réalisée pour préciser l'intérêt que peuvent présenter ces matériaux comme électrolytes solides.

Les verres étudiés appartiennent au système ternaire ZrF_4-BaF_2-ThF_4. Les concentrations exprimées en pour-cent molaire sont données dans le tableau I. Ces verres sont stables à l'air, même humide, et résistent aux agents corrosifs fluorés (F_2, HF, ClF_3). Leur température de transition vitreuse Tg est voisine de 300°C.

TABLEAU I

Verre.	V_1	V_2	V_3	V_4	V_{52}	V_6	V_7	V_A	V_B
ZrF_4	62,5	61,2	60,0	58,7	57,5	56,2	55,0	58,7	56,2
BaF_2	28,0	29,4	30,9	32,3	33,8	35,2	36,6	31,3	36,3
ThF_4	9,5	9,3	9,1	8,9	8,7	8,6	8,4	10,0	7,5

MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ TOTALE. — Un premier recuit est effectué systématiquement à la température de transformation vitreuse. Les échantillons sont ensuite taillés afin d'obtenir des disques de 13 mm de diamètre et de 1 à 2 mm d'épaisseur. Ils subissent un second recuit à 50°C en dessous de Tg. Les électrodes sont réalisées par pulvérisation cathodique de platine sous faible pression d'argon. La cellule de mesure est décrite par ailleurs ([2]). Les impédances sont mesurées à l'aide d'un impédancemètre (« Alcatel » type 2531) dont la gamme de fréquences s'étend de 5 Hz à 500 kHz. La méthode de détermination de la résistance ohmique R_Ω a été exposée dans une Note précédente ([3]). Elle consiste en l'extrapolation à fréquence nulle des arcs de cercles obtenus par la représentation dans le plan complexe de l'impédance de l'électrolyte (*fig.* 1). L'intersection de cette extrapolation avec l'axe des réels permet de déterminer la résistance du matériau avec précision en s'affranchissant des phénomènes de polarisation aux électrodes. Pour un même échantillon, la conductivité déduite de R_Ω par la relation

$$\sigma = \frac{1}{R_\Omega} \frac{e}{S}, \tag{1}$$

où e et S sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon, varie avec la température selon la loi

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{RT}\right), \tag{2}$$

où σ_0 est un terme indépendant de la température T; R, la constante des gaz parfaits et E_σ l'énergie d'activation de conduction (*fig.* 2).

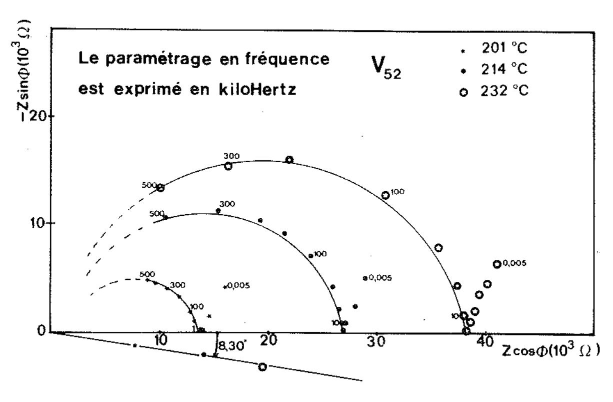


Fig. 1

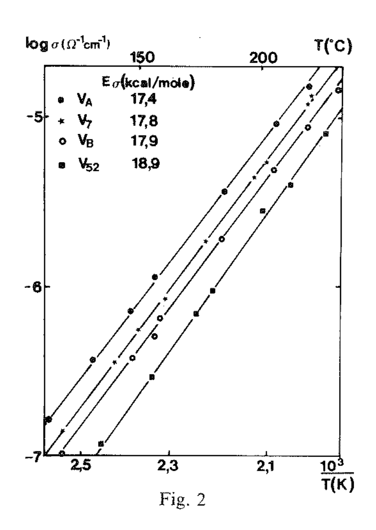


Fig. 2

Le domaine de température étudié se situe entre 130 et 280°C. Des cycles en température à l'intérieur de ce domaine ont permis de constater une parfaite reproductibilité des mesures. Il n'a été remarqué aucune influence de la composition de la phase gazeuse sur la conductivité. Le tableau II donne les valeurs de la conductivité à 200°C et de l'énergie d'activation E_σ pour les différentes compositions étudiées.

TABLEAU II

Verre	V_1	V_2	V_3	V_4	V_{52}	V_6	V_7	V_A	V_B
$\sigma . 10^6 (\Omega^{-1} . cm^{-1})$	2,95	2,55	2,95	4,55	2,35	5,10	5,10	7,10	3,95
E_σ(kcal . mole^{-1})	18,2	19,2	18,2	17,8	18,9	17,8	17,8	17,4	17,9

MESURE DU NOMBRE DE TRANSPORT IONIQUE. — Le nombre de transport d'une espèce, dans un matériau donné, est égal au rapport de la conductivité partielle de cette espèce sur la conductivité totale du matériau. Une méthode de mesure fréquemment utilisée consiste à réaliser une chaîne électrochimique dont la tension théorique E_{th} est connue et dans laquelle l'électrolyte est constitué par le matériau à étudier. Dans le cas des verres à base de ZrF_4, il n'a pas été possible d'obtenir une f. e. m. stable et reproductible avec la chaîne (3) maintenue à 280°C sous atmosphère d'argon :

(3) $$Pt/Pb+PbF_2/\text{verre}/Mn+MnF_2/Pt$$

Il est probable que la température maximale imposée par la température de transition vitreuse est trop faible pour que les équilibres électrochimiques s'établissent aux électrodes.

Une autre méthode de mesure, mise au point par Tubandt [4], consiste à mesurer les variations de masse provoquées par le passage d'une quantité de courant connue dans une chaîne électrochimique. Compte tenu des constituants des verres fluorés, il est probable que les ions fluorure F^- participent de manière prépondérante à la conduction. C'est pourquoi la chaîne suivante a été réalisée :

(4) ⊕ Electrode/El./El.//verre/verre/verre//El./El./Electrode ⊖

(numérotés 1, 2, 3 | 4, 5, 6 | 7, 8, 9 : compartiment anodique — échantillon de V_{52} — compartiment cathodique)

Le verre étudié correspond à la composition V_{52} du tableau I. « El » est un électrolyte (PbF_2) dont le nombre de transport par ions fluorure est très proche de 1 [5].

Les électrodes sont constituées d'un mélange $Pb+PbF_2$. L'électrolyse a été réalisée à 250°C sous atmosphère réductrice (argon + 5 % hydrogène) et en imposant une tension de 30 V. Après passage du courant et refroidissement, les échantillons sont séparés et leurs variations de masse sont mesurées. La précision des pesées est de ±0,1 mg. Les résultats sont résumés sur le tableau III.

TABLEAU III

Numéro de l'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Variation de masse (mg)	+2,3	−0,2	−0,2	−0,1	0	0	−0,2	−0,2	−10,1.

Ces valeurs sont obtenues pour un courant total de 22,65 C correspondant à une masse équivalente de fluor de 4,46 mg.

On observe que, à la précision de mesure près, les verres étudiés (échantillons 4, 5 et 6) ne subissent aucun changement de masse. De légères variations sont notées sur les échantillons 2, 3, 7 et 8 qui sont probablement dues à un dégagement de fluor. En effet elles correspondent systématiquement à une perte de masse; de plus, on remarque que le bilan total est négatif et non nul : ces deux observations ne peuvent s'interpréter qu'en admettant l'existence d'un dégagement de fluor pendant l'expérience. Compte tenu de ces remarques, les valeurs mesurées mettent en évidence la similitude des modes de conduction de PbF_2 et du verre étudié. Cette propriété est confirmée par la très grande facilité de séparer les échantillons après l'électrolyse et par l'excellente stabilité du courant pendant toute la durée de l'expérience.

CONCLUSION. — La méthode de Tubandt a permis de montrer que le nombre de transport par ions fluorure dans les verres étudiés est très proche de l'unité. Des valeurs de conductivité obtenues il apparaît que ces verres sont, pour l'heure, les meilleurs conducteurs amorphes par ions fluorure [(6) et (7)].

Cette propriété ainsi que leur excellente stabilité chimique, leur confèrent un intérêt réel en tant qu'électrolytes solides.

(*) Séance du 30 janvier 1978.

(1) M. POULAIN, M. CHANTANASINH et J. LUCAS, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 151.
(2) D. RAVAINE et J. L. SOUQUET, *J. Chim. Phys.*, 5, 1974, p. 693.
(3) D. RAVAINE et J. L. SOUQUET, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 489.
(4) C. TUBANDT, in *Handbuch der experimentalphysik*, 12, 1932, p. 383.
(5) J. H. KENNEDY, R. C. MILES et J. HUNTER, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1973, p. 1441.
(6) G. T. PETROVSKII, E. K. LEKO et O. V. MAZURIN, in *The Structure of Glass*, 6, 1965, p. 88.
(7) N. G. ARTYUSHKINA, B. S. KONDRATEVA, M. L. PETROVSKAYA et N. G. SUIKOVSKAYA, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R. Neorgan. Mat.*, 11, 1975, p. 911.

Laboratoire d'Énergétique Électrochimique
L.A. 265, *E.N.S. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble,*
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique de dérivés benzéniques substitués dans le fluorure d'hydrogène liquide.* Note (*) de **André Thiebault, Charles Mathieu** et **Patrick Oliva,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude voltampérométrique de la première étape d'oxydation de dérivés benzéniques mono et disubstitués ($-X$, $-OCH_3$, $-CH_3$) a permis de préciser, dans l'acide fluorhydrique liquide, la nature du transfert $ArH - e^- \rightleftarrows ArH^{\cdot +}$, ainsi que la stabilité du radical cation $ArH^{\cdot +}$.

Voltammetric investigations of the first oxidation step for mono and disubstituted benzene ($-X$, $-OCH_3$, $-CH_3$) *in liquid hydrogen fluoride have provided mechanistic information on the electron transfer* $ArH - e^- \rightleftarrows ArH^{\cdot +}$.

Bien que de nombreuses études aient été consacrées à l'oxydation anodique de composés aromatiques dans HF liquide [([1]) à ([4])], l'aspect mécanistique de ces réactions reste mal connu.

Ainsi l'oxydation à potentiel contrôlé du benzène sur anode de platine poli conduit principalement à un solide noir de formule brute $(C_{24}H_{15}F)_n$ non encore identifié, fortement paramagnétique ($g=2$) ([5]). La formation de ce composé implique plusieurs transferts électroniques (l'oxydation totale nécessitant le passage de 4 à 6 F par mole, selon la concentration en benzène) couplés à diverses réactions chimiques; l'étape initiale étant vraisemblablement la formation du cation radical $\Phi H^{\cdot +}$.

Pour vérifier cette hypothèse et pour examiner les possibilités de fluoration électrochimique partielle en série aromatique, nous avons entrepris l'étude et la détermination du mécanisme d'oxydation de dérivés benzéniques mono- et disubstitués à 0°C dans HF liquide en milieu basique NaF = 1 M. Les résultats préliminaires que nous reproduisons ici concernent le fluorobenzène, l'anisole, les ortho-dichloro et diméthoxybenzène, le parachlorotoluène, le parabromofluorobenzène, le parabromométhoxybenzène et les para-dibromo et diméthoxybenzène pour lesquels il était à prévoir, du fait de la présence de ces différents substituants mésomères donneurs, un accroissement de la stabilité du cation radical engendré au cours du premier transfert.

Le tableau suivant rassemble les caractéristiques des voltampérogrammes relatifs à la première vague d'oxydation de ces composés, obtenus par voltampérométrie cyclique à vitesse de balayage linéaire (v compris entre 0,2 et 200 V . s^{-1}). L'électrode indicatrice est un disque de platine poli de 2 mm^2 de section. Les valeurs des potentiels de pic sont toutes corrigées de l'effet de chute ohmique et sont exprimées par rapport au système de référence $Cu(s)/CuF_2(s)$ NaF = 1 M.

Cas des dérivés monosubstitués. — Quelle que soit la vitesse de balayage ($v \leq 200$ V . s^{-1}), les vagues correspondant à l'oxydation de ces composés sont irréversibles. Toutefois, dans le cas de l'anisole, les balayages retour présentent deux pics cathodiques, $Ep_c = +0{,}41$ et $+0{,}20$ V, monoélectroniques quasi réversibles, correspondant à la réduction d'un dérivé stable, dication vraisemblablement. Cette espèce, dont l'identification est en cours, est également obtenue après électrolyse à potentiel contrôlé (0,70 V) du produit de départ; la première étape de sa réduction donne un radical très stable dont le spectre RPE ($g=2$) ne présente pas de structure fine.

Cas de dérivés disubstitués en para. — Pour ces composés seuls les cations radicaux du parafluorobenzène et des paradibromo et diméthoxybenzène sont stables, à l'échelle de temps de la voltampérométrie cyclique lente (0,2 V . s^{-1}) pour les deux premiers, d'une électrolyse préparative pour le dernier.

Composés étudiés ($C^0 = 2$ mM.l^{-1})	Caractéristiques de la première vague (0°C NaF = 1 M)	Potentiel normal du couple ArH/ArH$^{·+}$
Fluorobenzène	$Ep_A = 1,23$ V à 0,2 V.s^{-1} IR 0,2 → 200 V.s^{-1}	–
Méthoxybenzène	$Ep_A = +0,66$ V à 0,2 V.s^{-1} IR 0,2 → 200 V.s^{-1}	–
p-dibromobenzène	$Ep_A = 1,13$ V monoélectronique QR à 0,2 V.s^{-1}, ΔEp = 70 mV	+ 1,10 V
Bromo 4-fluorobenzène	$Ep_A = 1,17$ V monoélectronique QR à 0,2 V.s^{-1}, ΔEp = 70 mV	+ 1,14 V
p-chlorotoluène	$Ep_A = +0,92$ V IR à 0,2 V.s^{-1} monoélectronique QR à 100 V.s^{-1} ΔEp = 100 mV	+ 0,96 V
Bromo 4-méthoxybenzène	$Ep_A = 0,62$ V, monoélectronique QR à 2 V.s^{-1} ΔEp = 80 mV	+ 0,59 V
p-diméthoxybenzène	$Ep_A = +0,34$ V monoélectronique QR à 0,2 V.s^{-1} ΔEp = 80 mV	+ 0,30 V
o-diméthoxybenzène	$Ep_A = +0,43$ V IR à 0,2 V.s^{-1} monoélectronique QR à 10 V.s^{-1} ΔEp = 130 mV	+ 0,39 V
o-dichlorobenzène	$Ep_A = 1,25$ V à 0,2 V.s^{-1} IR : 0,2 → 200 V.s^{-1}	–

IR, réversible; QR, quasi réversible.

Dans le cas du paradiméthoxybenzène la solution du cation radical, de couleur jaune intense, présente un spectre RPE ($g = 2$) à structure fine bien résolue. Ce cation radical est en outre oxydable ($Ep_A = +1,08$ V) selon un processus monoélectronique irréversible.

Partant d'un dérivé dihalogéné, le remplacement d'un halogène par un groupement méthyle ou méthoxy diminue la stabilité des cations radicaux correspondants. Cependant la réversibilité du couple ArH/ArH$^{·+}$ est obtenue, à 2 V.s^{-1} dans le cas du parabromométhoxybenzène, à 100 V.s^{-1} dans le cas du parachlorotoluène.

Aux vitesses lentes, l'évolution du radical cation se traduit par l'apparition de pics anodiques [$Ep_A = +1,24$ V (parachlorotoluène), $Ep_A = 0,84$ V (parabromométhoxybenzène)] monoélectroniques quasi réversibles.

Cas des dérivés disubstitués en ortho. — Pour l'orthodichlorobenzène, et dans les conditions de nos expériences, la réversibilité du couple ArH/ArH$^{·+}$ n'a pu être mise en évidence. Par contre dans le cas de l'orthodiméthoxybenzène le système est quasi réversible à partir de 10 V.s^{-1}. Les coulométries à potentiel contrôlé conduisent, comme dans le cas de l'anisole et après passage de 2 F, à un dérivé stable, dont l'identification est en cours, réductible en deux étapes ($Ep_c = +0,34$ et $+0,03$ V) monoélectroniques, quasi réversibles. La première étape correspond à la formation d'un radical très stable dont le spectre RPE ne présente pas de structure fine.

Ainsi, à l'exception des dérivés monosubstitués et de l'*o*-dichlorobenzène nous avons pu mettre en évidence le caractère monoélectronique quasi réversible de la première étape d'oxydation des composés benzéniques étudiés : $ArH - e^- \rightleftarrows ArH^{·+}$.

Il est donc à noter que, même dans le cas des radicaux-cations les plus stables, ce premier transfert n'est pas rigoureusement nernstien, et que la valeur de l'écart entre les potentiels de pic correspondant à l'oxydation de ArH et à la réduction de $ArH^{\cdot +}$ n'est, au mieux, que de 70 mV (contre 52 mV valeur théorique correspondant à un transfert monoélectronique rapide à 0°C).

L'évolution ultérieure des cations radicaux ainsi engendrés est un phénomène complexe [([6]), ([7]), ([8])]; plusieurs voies sont en effet possibles :

(1) attaque par un nucléophile, suivie d'un second transfert d'électron

$$ArH^{\cdot +} + Nu^- \rightarrow ArHNu^{\cdot} \xrightarrow{-e^-} ArHNu^+ \xrightarrow{-H^+} ArNu;$$

(2) déprotonation du cation radical en présence d'une base, suivie d'un second transfert d'électron

$$ArH^{\cdot +} + B \rightarrow BH^+ + Ar^{\cdot} \xrightarrow{-e^-} Ar^+ \rightarrow \text{produits};$$

(3) dimérisation du cation radical

$$2\,ArH^{\cdot +} \rightarrow (ArH)_2^{2+} \xrightarrow{-2H^+} Ar-Ar \xrightarrow{-ne^-} \text{produits};$$

(4) attaque du cation radical sur le produit de départ

$$ArH^{\cdot +} + ArH \rightarrow (ArH)_2^{\cdot +} \rightarrow \text{produits};$$

(5) départ d'ions méthyle dans le cas de dérivés méthoxy.

En milieu basique dans HF liquide seuls 1 et 2 peuvent conduire à la fluoration du produit de départ. Les résultats dont nous disposons à l'heure actuelle ne permettent cependant pas de conclure encore sur les possibilités de fluoration électrochimique partielle de ces composés.

Toutefois, dans le cas de dérivés méthoxy (anisole et orthodiméthoxybenzène) il semblerait qu'il puisse y avoir concurrence entre le processus de dimérisation 3 et les processus de fluoration 1 et 2. Les études en cours devraient permettre de préciser les conditions de cette concurrence (nature et position des substituants, pH du milieu).

(*) Séance du 6 mars 1978.

([1]) SIMONS, *Advances in Fluorine Chemistry*, Burdon and Tatlow, 1, 1960, p. 129; S. NAGASE, *Fluorine Chemistry Reviews*, 1, 1967, p. 77.

([2]) J. P. MASSON, J. DEVYNCK et B. TREMILLON, *J. Electroanal. Chem.*, 54, 1974, p. 232-236; J. P. MASSON, *Thèse Doctorat es Sciences*.

([3]) M. HERLEM et A. THIEBAULT, *J. Electroanal. Chem.*, 84, 1977, p. 99-108.

([4]) M. FLEISHMAN et D. PLETCHER, *J. Electroanal. Chem.*, 51, 1974, p. 456-460.

([5]) A. THIEBAULT et M. HERLEM, Travaux non publiés.

([6]) M. M. BAIZER, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1973.

([7]) V. GOLD et D. BETHELL, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, 12 et 13, 1976.

([8]) M. E. PEOVER, M. FLEISHMAN et D. PLETCHER in *Reactions of Molecules at Electrodes*, N.S. HUSH WILEY, éd., Interscience, 1971.

Laboratoire de Chimie analytique, E.S.P.C.I.,
associé au C.N.R.S., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Description du diagramme de phases de la section* Ga_2S_3-Ga_2Te_3. *Mise en évidence d'une nouvelle phase* $Ga_2S_{2-x}Te_{1+x}$ $(0 \leqq x \leqq 0,17)$. Note (*) de **Simone Maneglier-Lacordaire, Geneviève Ghemard, Jacques Rivet** et **Jean Flahaut,** transmise par M. Paul Hagenmuller.

Description du diagramme de phases de la section Ga_2S_3-Ga_2Te_3 mettant en évidence le composé Ga_2S_2Te qui subit une décomposition péritectique à 850°C. Il est quadratique $I4_1md$ ou $I\bar{4}2d$ avec $a = 7,09$ Å et $c = 10,21$ Å, Z = 4. Il existe une solution solide $Ga_2S_{2-x}Te_{1+x}$ avec $0 \leqq x \leqq 0,17$.

Description of the phase diagram of the system Ga_2S_3-Ga_2Te_3. *It contains a compound* Ga_2S_2Te *which has a peritectic decomposition at* 850°C; *with a tetragonal* $I4_1md$ *or* $I\bar{4}2d$ *cell. The parameters are* $a = 7.09$ Å *and* $c = 10.21$ Å *with* Z = 4. A $Ga_2S_{2-x}Te_{1+x}$ $(0 \leqq x \leqq 0.17)$ *solid solution exists.*

Dans le cadre de nos précédentes études des systèmes Ge-Te-S et Ge-S-I [(1), (2)] nous avons mis en évidence et étudié divers domaines vitreux. L'analogie cristallochimique entre le gallium et le germanium ainsi que l'existence de domaines vitreux dans les systèmes ternaires construits à partir des chalcogénures de gallium, nous ont amenés à envisager la possibilité d'existence de ce type de domaines dans le système Ga-Te-S. Cette étude est en cours de publication (3).

Lors de l'étude des phénomènes de cristallisation de ces verres est apparue une phase nouvelle, ce qui nous a conduits à reconsidérer la section quasi-binaire Ga_2Te_3-Ga_2S_3 préalablement étudiée par Rustamov et coll. (4). Nous présentons dans cette Note le diagramme obtenu qui, sensiblement différent de celui des auteurs précédents, met, en particulier, en évidence un composé défini de formule Ga_2S_2Te. Le diagramme de phases que nous donnons (*fig.*) a été établi par analyse thermique différentielle et par analyse radiocristallographique. Les 27 compositions étudiées ont été préparées par union directe des éléments pris sous forme de blocs de pureté 4 N pour le gallium et le soufre, de pureté 5 N pour le tellure. Les produits correspondant aux diverses compositions sont chauffés dans des ampoules de silice scellées sous un vide de 10^{-3} Torr. Les ampoules ainsi préparées ont toutes subi le même traitement thermique par paliers successifs de 48 h, pour des écarts de température de 200°C, à partir de l'ambiante jusqu'à 1 100°C, suivi d'un refroidissement lent dans le four.

De la même façon que Rustamov et coll. nous observons 2 invariants binaires aux températures de 756 et 850°C. L'invariant à 756°C correspond à un eutectique dont la composition confirmée par une courbe de Tammann correspond à 66,7 moles pour-cent de Ga_2Te_3 et à 33,3 moles pour-cent de Ga_2S_3.

L'invariant à 850°C est dû à la décomposition péritectique d'un nouveau composé. L'étude radiocristallographique a permis d'en préciser la composition :

66,7 moles pour-cent de Ga_2S_3 et 33,3 moles pour-cent de Ga_2Te_3, ce qui correspond à la formule Ga_2S_2Te.

L'étude sur chambre de Guinier de diverses préparations de compositions voisines a révélé l'existence d'un domaine d'homogénéité $Ga_2S_{2-x}Te_{1+x}$ avec x compris entre 0 et 0,17. Cette dernière valeur correspond à la limite supérieure des variations des paramètres de la phase, mise en évidence par l'étude des déplacements des raies des diagrammes de poudres.

Une autre solution solide proche de Ga_2Te_3 et s'étendant de 0 mole de Ga_2S_3 à 8,5 moles pour-cent a été également mise en évidence de la même façon.

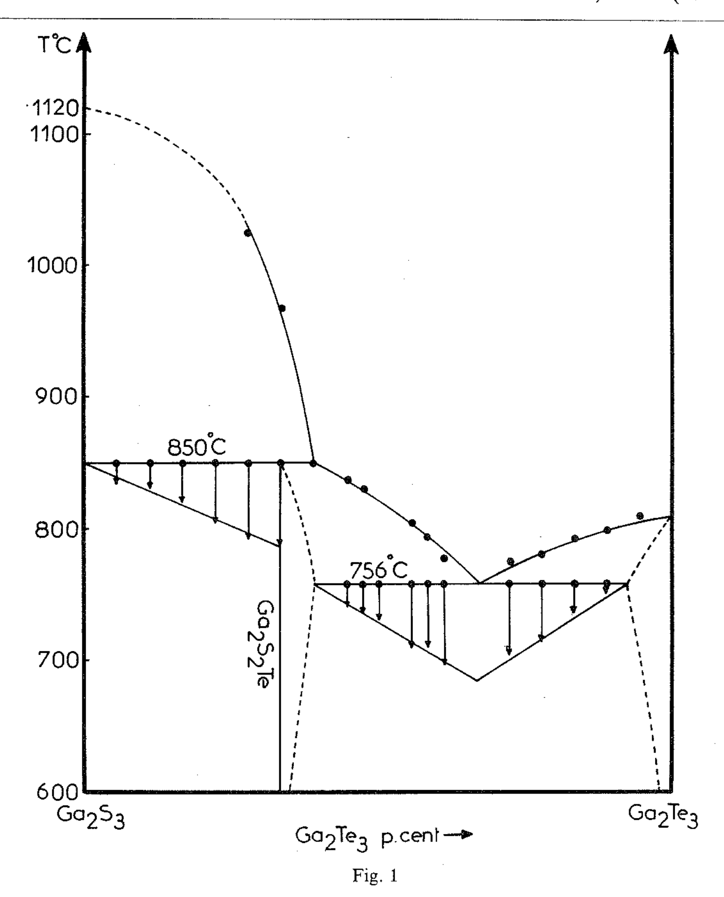


Fig. 1

La détermination du réseau cristallin du nouveau composé a été faite à partir d'un monocristal de Ga_2S_2Te de dimensions $200 \times 100 \times 80\ \mu^3$ environ, sur une chambre de Weissenberg avec le rayonnement CuK_α. Le réseau est quadratique, l'axe d'oscillation est dirigé suivant c avec pour paramètres :

$$a = 7,09 \pm 0,04\ \text{Å}, \qquad c = 10,21 \pm 0,05\ \text{Å}.$$

Les conditions systématiques d'extinction

$$h\ k\ l : h+k+l = 2n,$$
$$0\ k\ l : (k+l = 2n),$$
$$h\ k\ l : 2h+l = 4n; (l = 2n)$$

conduisent sans ambiguïté aux groupes

$$I4_1md \text{ n° } 109 \qquad \text{et} \qquad I\bar{4}2d \text{ n° } 122,$$

des Tables internationales de Cristallographie.

Cette maille quadratique de type I s'inscrit en fait dans une maille pseudo-cubique de type c. f. c. de telle façon que l'axe c correspond à l'une des arêtes du cube ($a_0 = 10,21$ Å) tandis que a correspond à une demie diagonale de la face perpendiculaire à cette

arête ($a'_0 = 10,02$ Å). La déformation du cube est donc elle-même de type quadratique avec $a_0/a'_0 = 1,02$. La détermination de la densité du composé Ga_2S_2Te ($d_{mes} = 4,03 \pm 0,08$ g.cm^{-3}) conduit à $Z = 4$ ($d_{calc} = 4,08$ g.cm^{-3}).

TABLEAU.

Diffractogramme de Ga_2S_2Te *quadratique. Rayonnement* K_{α_1} *du cuivre*

θ	*h k l*	Intensité	θ	*h k l*	Intensité
7,61	1 0 1	21	23,19	1 0 5	18
12,46	1 1 2	36	23,42	3 0 3 }	22
12,56	2 0 0	12	23,54	3 2 1 }	
14,58	1 0 3	36	25,57	2 2 4 }	32
14,75	2 1 1	100	25,78	4 0 0 }	
17,62	0 0 4	5	26,73	2 1 5 }	16
17,91	2 2 0	3	26,94	3 2 3 }	
19,43	1 2 3	15	28,65	1 1 6	8
19,57	3 0 1	6	29,05	3 3 2 }	19
21,89	2 0 4	8	29,10	2 4 0 }	
22,07	1 3 2	12	29,98	3 0 5	11

La connaissance des paramètres de la phase Ga_2S_2Te nous permet de mettre des indices sur toutes les raies du diffractogramme de cette phase (tableau).

La résolution de la structure, effectuée à partir des mesures d'intensité obtenues avec un diffractomètre quatre cercles est en voie d'achèvement.

(*) Séance du 6 mars 1978.

(1) S. Maneglier-Lacordaire, P. Besançon, J. Rivet et J. Flahaut, *J. Non-Crystalline Solids*, 18, 1975, p. 439.

(2) S. Maneglier-Lacordaire, J. Rivet et J. Flahaut, *Ann. chim.*, 10, 1975, p. 291.

(3) S. Maneglier-Lacordaire et J. Rivet (à paraître).

(4) P. G. Rustamov, B. N. Mardakaiev, M. A. Alidjanov et M. G. Safarov, *Azerb. Khim. Zh.*, 1964, p. 92.

Faculté de Pharmacie, Chimie minérale,
4, *avenue de l'Observatoire*, 75270 *Paris Cedex* 06.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mesure des paramètres de l'association d'une macromolécule biologique et d'un coordinat par chromatographie liquide à haute performance : méthode d'analyse par défaut.* Note (*) de **Bernard Sébille, Nicole Thuaud** et **Jean-Paul Tillement,** présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé le nombre et la constante d'affinité des sites de forte et de faible affinité de la sérum albumine humaine avec la warfarine. Nous avons utilisé une technique d'analyse par défaut après élution sur une colonne chromatographique à haute performance.

We have determined the affinity constant and the number of strong and weak sites of warfarin to human serum albumin. Chromatography data of serum albumin eluted on a high performance liquid chromatography column with a solution of warfarin as eluent were used.

INTRODUCTION. — Dans une Note précédente [1] nous avons décrit une méthode d'évaluation des paramètres de la fixation d'un coordinat sur la sérum albumine humaine. Il s'agissait alors de l'analyse frontale de la courbe d'élution d'un mélange polymère-coordinat sur une colonne chromatographique à haute performance.

Nos mesures avaient alors été limitées aux sites de forte affinité.

Dans le présent travail, nous décrivons une autre approche qui permet l'évaluation des sites de forte et de faible affinité. Cette méthode, décrite antérieurement par J. P. Hummel et W. J. Dreyer [2] en employant la filtration sur gel par gravité, s'est relativement peu développée en raison de la durée de l'expérimentation. L'utilisation de la chromatographie liquide à haute pression permettant des débits élevés offre alors à cette méthode de nouvelles perspectives d'utilisation. Nous avons appliqué cette technique à la fixation sur la sérum albumine humaine d'un médicament anticoagulant déjà décrit [1] : la warfarine.

PRINCIPE DE LA MESURE ET RÉSULTATS OBTENUS. — L'appareillage a fait l'objet d'une description antérieure [1]. La colonne chromatographique de 15 cm de longueur et 4,7 mm de diamètre intérieur, est ici constituée par un remplissage de « Glycophase G (Pierce) ». Le diamètre des particules est de 5 à 10 µ et le diamètre des pores de 100 Å. L'éluant est une solution de tampon phosphate de pH 7,4 et de concentration 0,067 M. Le débit est de 0,5 ml/mn.

L'ensemble de la colonne et de la tubulure d'injection est maintenu à 37°C par un dispositif thermorégularisé.

Dans ces conditions, la sérum albumine « Sigma A 1887 » a un volume de rétention (1,7 ml) correspondant sensiblement au volume mort de la colonne et se trouve pratiquement exclue des grains de support. La warfarine a un temps de rétention plus élevé (3,2 ml) et se trouve retenue par un mécanisme différent (adsorption ou partage).

La méthode consiste à utiliser un éluant constitué d'une solution de warfarine de concentration A dans le tampon phosphate et à procéder à l'injection d'un petit volume (10 à 25 µl) d'une solution de sérum albumine dans cet éluant.

Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 1 et comporte d'une part un pic positif situé au volume d'exclusion et dû au polymère injecté et d'autre part, un pic négatif situé au volume de rétention de la warfarine et correspondant à la quantité de ce coordinat fixé par le polymère et élué en même temps que celui-ci. La surface de ce pic négatif conduit après étalonnage à une évaluation précise du nombre moyen $\bar{\nu}$ de médicament fixé par macromolécule en équilibre avec la solution de concentration A. La forme inhabituelle

du chromatogramme nous a conduits à proposer le terme d'analyse par défaut pour désigner cette méthode. Le tracé de la courbe $\bar{v}/A = f(\bar{v})$) constitue un diagramme de Scatchard (3) représenté sur la figure 2.

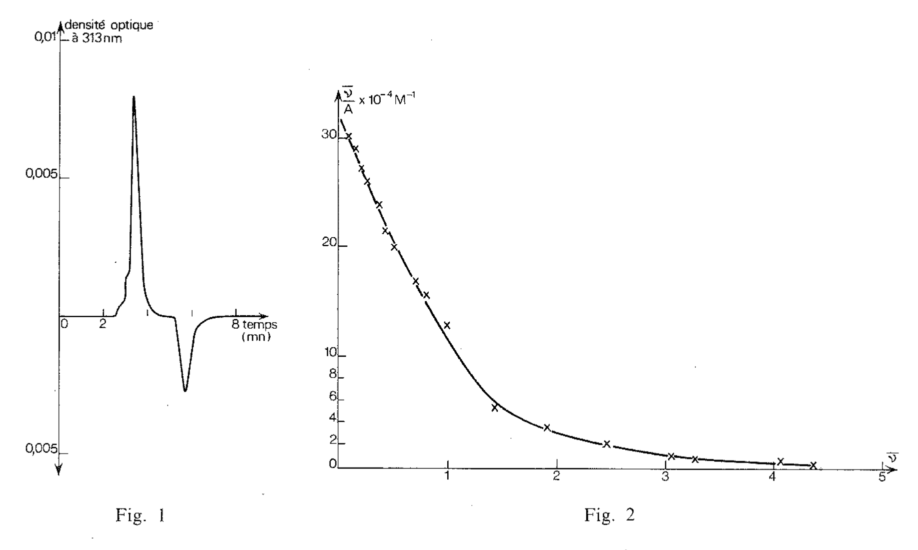


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Chromatogramme obtenu pour une injection de 12,5 µl d'une solution de sérum albumine humaine (2, 13 g/l) dans un tampon phosphate éluant : solution de warfarine $0{,}5.10^{-6}$/l tamponnée. Débit, 0,5 ml/mn; température, 37°C; pression, 20 bar.

Fig. 2. — Diagramme de Scatchard obtenu pour la fixation de la warfarine sur la sérum albumine humaine à 37°C, dans un tampon phosphate 0,067 M, pH 7,4.

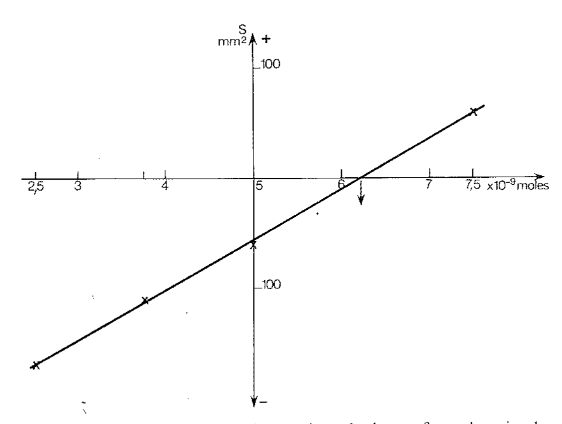


Fig. 3. — Droite d'étalonnage interne : représentation de la surface du pic de warfarine en fonction de la quantité de warfarine injectée.

Il convient de remarquer que le pic correspondant à la sérum albumine voit son importance augmentée du fait de la fixation de la warfarine. Des mesures spectrophotométriques nous ont montré qu'à la longueur d'onde d'observation (313 nm), le complexe warfarine-sérum

albumine possède un coefficient d'extinction moléculaire égal à la somme de ceux de la warfarine et de l'albumine et que cette longueur d'onde correspond au point isobestique de la courbe d'absorption spectrophotométrique. Dans ces conditions, nous avons pu vérifier que l'augmentation de la surface du pic du polymère correspond exactement à la surface du pic négatif de la warfarine. Il est donc possible d'effectuer la détermination de par deux mesures indépendantes.

Lorsqu'il devient nécessaire d'employer des concentrations en warfarine supérieures à 10^{-4} M, la densité optique à 313 nm devient trop importante pour effectuer des mesures précises. Nous avons donc choisi d'opérer à 340 nm où la densité optique de l'éluant est beaucoup plus faible. Corrélativement, la fixation de la warfarine s'observe avec moins de sensibilité. Nous avons alors utilisé un procédé d'étalonnage interne qui consiste à injecter la sérum albumine en solution tamponnée avec une quantité variable de warfarine [2]. On peut ainsi tracer un diagramme (*fig.* 3) sur lequel est porté la surface du pic de la warfarine en fonction de la quantité injectée de ce médicament. Par interpolation, il est possible de déterminer de façon précise la quantité de warfarine nécessaire pour que le pic négatif s'annule. Cette quantité correspond à la somme de la warfarine fixée par le polymère injecté et de la warfarine contenue dans un volume d'éluant de concentration A, égal au volume d'injection. Ce procédé apporte une précision très supérieure à celui fondé sur l'utilisation d'une seule mesure et permet d'atteindre les sites de fixation faible.

Discussion des résultats. — Le diagramme de Scatchard représenté sur la figure 2 fait apparaître deux types de sites. Dans la zone des sites de forte affinité, la dispersion des points est très faible, et il est possible d'atteindre de faibles valeurs de $\bar{\nu}$ (0,05).

Le calcul a été effectué à l'aide d'une machine « Tektronix 4051 SM » qui conduit automatiquement par une méthode de moindres carrés à l'évaluation du nombre de sites et des constantes d'affinités.

Nous déterminons ainsi les valeurs suivantes :

$$n_1 = 1,31 \pm 0,19, \qquad k_1 = 218\,000 \pm 35\,000,$$
$$n_2 = 3,75 \pm 0,20, \qquad k_2 = 4\,200 \pm 1\,000.$$

Ces valeurs doivent être comparées aux valeurs obtenues antérieurement :

n_1	n_2	k_1	k_2	Référence
1,16	–	210 000	–	[1]
0,95 ± 0,20	3,69 ± 0,64	231 000 ± 31 000	5 900 ± 900	[4]
1,38	3,73	203 000	2 200	[5]

L'accord avec ces mesures s'avère donc satisfaisant et démontre la validité de cette nouvelle technique. Les avantages sur les méthodes antérieures sont les suivants :

1° la rapidité des mesures qui s'effectuent en quelques minutes en raison du débit élevé;

2° la possibilité d'effectuer des mesures dans des conditions de forte fixation du médicament qui se rapprochent des conditions physiologiques;

3° la méthode d'analyse par défaut ne nécessite que de très faibles quantités de polymère (20 à 50 µg par mesure) ce qui présente un intérêt évident s'il s'agit de macromolécules biologiques difficiles à isoler.

L'ensemble de la méthode constitue donc une nouvelle possibilité d'étude des interactions moléculaires en solution entre un polymère et un coordinat.

(*) Séance du 30 janvier 1978.

(1) B. Sebille, N. Thuaud et J. P. Tillement, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 535.

(2) J. P. Hummel et W. J. Dreyer, *Biochim. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 530.

(3) G. Scatchard, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 51, 1949, p. 660.

(4) J. P. Tillement, R. Zini, P. d'Athis et G. Vassent, *Europ. J. Clin. Pharmacol.*, 7, 1974, p. 307.

(5) Y. T. Oester, S. Keresztes-Nagy, R. F. Mais, J. Becktel et J. F. Zaroslinski, *J. Pharm. Sc.*, 65, 1976, p. 1673.

B. S. et N. T. : *Laboratoire de Physico chimie des Biopolymères, Université de Paris-XII, avenue du Général-de-Gaulle*, 94010, *Créteil*;

J.-P. T. : *Département de Pharmacologie, Institut de Recherches sur les Maladies vasculaires, avenue du Général-de-Gaulle*, 94010, *Créteil.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du cyanure de sodium en milieu polaire aprotique sur quelques phosphates cycliques, un nouvel intermédiaire de synthèse des dérivés monosubstitués des anhydrides d'acides du phosphore tétracoordiné : le sel de sodium du* N.N-*diméthylamidophosphate de* β-*cyanoéthyle.* Note (*) de **Pierre Chabrier, Nguyen Thanh Thuong, Pierre-Étienne Chabrier** et **Marcel Chassignol,** présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs étudient l'action du cyanure de sodium sur quelques phosphates cycliques et décrivent le sel de sodium du N.N-diméthylamidophosphate de β-cyanoéthyle, nouveau composé facile à préparer permettant d'accéder aisément aux dérivés monosubstitués des anhydrides d'acides du phosphore tétracoordiné.

The authors studied the action of sodium cyanide on a few cyclic phosphates and described the salt of sodium N.N-*diméthylamidophosphate of* β-*cyanoethyl, a new compound easy to prepare which provides access easily to the derivatives of pyrophosphoric and isohypophosphoric acids.*

Dans une récente Note ([1]) nous avons décrit une nouvelle méthode de préparation des dérivés monosubstitués de l'acide orthophosphorique (I) par action du cyanure de sodium sur les dioxaphospholannes-1.3.2 (II) en milieu polaire aprotique. La réaction s'effectue en deux étapes (*a*) et (*b*) :

$$(a)\qquad \underset{\text{(II)}}{\mathrm{AP(O)}\!\left[\begin{smallmatrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{smallmatrix}\right]} + \mathrm{NaCN} \xrightarrow{\mathrm{DMF}} \mathrm{AP(O)(OCH_2CH_2CN)(ONa)}$$

$$(b)\qquad \mathrm{AP(O)(OCH_2CH_2CN)(ONa)} \xrightarrow{+\mathrm{NaCN}} \mathrm{HCN} + \mathrm{CH_2{=}CHCN} + \underset{\text{(I)}}{\mathrm{AP(O)(ONa)_2}}$$

Dans cette Note, nous étudierons l'action ménagée du cyanure de sodium (étape *a*) sur quelques phosphates cycliques et décrirons un nouvel intermédiaire de synthèse des dérivés monosubstitués d'anhydrides (III) :

$$\mathrm{B{-}P(O)(O^-){-}O{-}P(O)(O^-)(O^-)} \qquad \text{(III)}$$

ACTION DE NaCN SUR QUELQUES PHOSPHATES CYCLIQUES. — La cinétique de la réaction (*a'*) a été étudiée dans le DMF à 30°, concentration M/20, proportions équimoléculaires. L'évolution de la réaction a été suivie par dosage du cyanure de sodium n'ayant pas réagi ([2]). La nature et la proportion des produits de la réaction ont été fixées par RMN (H).

Le tableau indique les résultats obtenus.

TABLEAU

$$\mathrm{A\,P(=O)\langle\,O-(CH_2)_n-CHR-O\,\rangle + NaCN \xrightarrow{(a')}}$$

N°	Composés	Produits de la réaction (a')	K_1 ($l.M^{-1}.h^{-1}$)
1.....	$\mathrm{\overline{CH_2-O}\!\!>\!P(O)OCH_3}$; $\mathrm{\underline{CH_2-O}}$ (cycle $\mathrm{CH_2-O-P(O)(OCH_3)-O-CH_2}$)	$\mathrm{CH_2-O-P(O)(ONa)-O-CH_2}$ (cycle) 32 % $\mathrm{NaOP(O)(OCH_3)CH_2CH_2CN}$ 68 %	23,45
2.....	$\mathrm{CH_2-O-P(O)(OCH_3)-O-CH_2}$ (cycle)	$\mathrm{CH_2-O-P(O)(ONa)-O-CH(CH_3)}$ (cycle) 85 % $\mathrm{NaOP(O)(OCH_3)OCH(CH_3)CH_2CN}$ 15 %	5,51
3.....	$\mathrm{CH_2-O-P(O)(OC_3H_7\text{-}i)-O-CH_2}$ (cycle)	$\mathrm{NaOP(O)(OC_3H_7\text{-}i)OCH_2CH_2CN}$	10,45
4.....	$\mathrm{CH_2-O-P(O)(OC_3H_7\text{-}i)-O-CHCH_3}$ (cycle)	$\mathrm{NaOP(O)(OC_3H_7)OCH(CH_3)CH_2CH_2CN}$	0,298
5.....	$\mathrm{CH_2-O-P(O)(N(CH_3)_2)-O-CH_2}$ (cycle)	$\mathrm{NaOP(O)(N(CH_3)_2)OCH_2CH_2CN}$	0,355
6.....	$\mathrm{CH_2\langle CH_2-O-P(O)(OCH_3)-O-CH_2\rangle}$ (cycle)	$\mathrm{CH_2\langle CH_2-O-P(O)(ONa)-O-CH_2\rangle}$ (cycle)	3,24
7.....	$\mathrm{CH_2\langle CH_2-O-P(O)(OC_3H_7\text{-}i)-O-CH_2\rangle}$ (cycle)	$\mathrm{NaOP(O)(OC_3H_7\text{-}i)OCH_2CH_2CH_2CN}$	0,008

L'examen de ce tableau montre que les effets inducteurs et stériques sont déterminants. Pour les exemples 1 et 2 l'attaque nucléophile de l'ion cyanure se produit sur deux centres électrophiles différents, conduisant soit à une déméthylation, soit à la formation de dérivé cyané. Les réactions engageant les phospholannes à cycle tendu sont plus rapides que celles des phosphorinannes.

L'exemple 5 a plus spécialement retenu notre attention.

SEL DE SODIUM DU N.N-DIMÉTHYLAMIDOPHOSPHATE DE β-CYANOÉTHYLE. — *Préparation des anhydrides monosubstitués des acides dérivés du phosphore tétracoordiné.* — Chambers et Khorana ont montré [4] que les monoesters de phosphoramides (IV) réagissent facilement sur les dérivés monosubstitués (I) pour conduire aux anhydrides (V) :

$$\begin{array}{l} R''O \\ RR'N \end{array} \!\!> \underset{\underset{O}{\|}}{P}O^{-}M^{+} + B\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OH)_2 \rightarrow {}^{-}O-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{R''O}{P}}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{B}{P}}-O^{-}M^{+},\ \overset{+}{N}H_2RR'$$

(IV) (I) (V)

Si le radical R″ est le groupement $CNCH_2CH_2-$, on conçoit qu'un anhydride de ce type (V) puisse conduire aisément aux anhydrides (III).

Le sel de sodium du N.N-diméthylamidophosphate de β-cyano-éthyle nous paraît être un nouvel et intéressant intermédiaire de synthèse permettant d'accéder aux composés III.

Il s'obtient facilement en deux étapes schématisées par les réactions suivantes :

$$\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{array} \!\!> \underset{\underset{O}{\|}}{P}Cl + N(CH_3)_2 \xrightarrow[C_6H_6]{(Et)_3N} \begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{array} \!\!> \underset{\underset{O}{\|}}{P}N(CH_3)_2 \quad (a)$$

$$\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{array} \!\!> \underset{\underset{O}{\|}}{P}N(CH_3)_2 + NaCN \xrightarrow[DMF]{} NaO\underset{\underset{O}{\|}}{P} \!\!< \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ OCH_2CH_2CN \end{array} \quad (b)\ (c)$$

C'est un sel blanc soluble dans l'isopropanol, le DMSO, le DMF, peu soluble dans l'acétone.

RMN (H) : $a = (d)\ 2{,}60.10^{-6}$; $J = 10{,}6$ Hz, $b = (m)\ 4{,}1.10^{-6}$, $c = (t)\ 2{,}8.10^{-6}$.

PRÉPARATIONS DES ANHYDRIDES (III). — Si l'on fait réagir dans l'acétonitrile en parties équimoléculaires un dérivé monosubstitué du type (I) sur le sel de sodium du N.N-diméthylamidophosphate de β-cyanoéthyle, on observe l'apparition d'un précipité (VI), lorsque la réaction est terminée, on évapore l'acétonitrile et reprend le résidu par la soude alcoolique dans laquelle le sel trisodique formé (III) insoluble est isolé par filtration :

$$\begin{array}{l} CNCH_2CH_2O \\ (CH_3)_2N \end{array} \!\!> \underset{\underset{O}{\|}}{P}ONa + B\underset{\underset{O}{\|}}{P}(OH)_2 \xrightarrow{(c)} (-)O-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{B}{P}}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{OCH_2CH_2CN}{P}}-O-\overset{+}{Na},\ H_2\overset{+}{N}(CH_3)_2$$

(IV) (I) (VI)

$$\downarrow (d)\ NaOH$$

$$(CH_3)_3NH + CH_2-CH=CN + NaO-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{B}{P}}-O-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{ONa}{P}}-ONa$$

(III)

Les composés (III) dans lesquels B= ${}_6H_5O-$, Bu ${}_6H_4O-$, C_6H_5-, $CH_3CH=CH-$, $CH_3CH\underset{O}{\diagdown\!\!-\!\!\diagup}CH-$, $CH_3C\equiv C-$, ont été préparés.

Ils ont été identifiés par le titrage acidimétrique, RMN (H) et analyse élémentaire.

Les rendements varient entre 65 à 85 %.

Le mécanisme de la réaction (*c*) généralement admis est une protonation de l'azote suivie d'une attaque nucléophile sur l'atome de phosphore et rupture de la liaison $P-\overset{+}{N}$. La détermination de la fin de cette réaction peut se faire par le pH du milieu ou par RMN (H). Dans la seconde étape (*d*), l'action d'une base suggère l'arrachement d'un proton du groupement cyanoéthyle, passage par un carbanion instable et réaction d'élimination pour donner l'acrylonitrile et le pyrophosphate correspondant [3].

Le sel de sodium du N.N-diméthylamidophosphate de β-cyanoéthyle apparait être un intermédiaire de synthèse particulièrement intéressant. Il est facile à préparer, stable et permet d'accéder aisément aux dérivés monosubstitués des acides pyrophosphoriques ou isohypophosphoriques pratiquement sans réactions secondaires.

(*) Séance du 20 février 1978.

(1) N. T. Thuong et P. Chabrier, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1125.
(2) G. Charcot et D. Beziers, *Analyse quantitative minérale*, Masson, Paris.
(3) G. M. Tener, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 159.
(4) R. W. Chambers et H. G. Khorana, *Chem. and Ind.*, 1956, p. 1022.

Laboratoire de Chimie Organique du Phosphore
Centre Marcel-Delépine, C.N.R.S., 45045 *Orléans Cedex*.

BIOCHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode simple et rapide d'identification des 3-phénylthiohydantoïnes dérivant des aminoacides, basée sur la chromatographie en couche mince.* Note (*) de **Roger-L. Munier** et **Anne-Marie Drapier**, présentée par M. René Truhaut.

La chromatographie à une dimension associée au procédé du témoin interne, permet de caractériser toutes les phénylthiohydantoïnes dérivant des aminoacides grâce aux systèmes : gel de silice — « chloroforme » (puis 1.1.1-trichloréthane) ou « chloroforme »/éthanol (98 : 2; v : v), éther di-isopropylique/éthanol (95 : 5; v : v), « chloroforme »/éthanol (9 : 1; v : v), cellulose/acide formique à 25 % (v : v) — heptane/isobutanol/acide formique à 75 % (40 : 30 : 9; v : v : v) et éventuellement gel de silice — 1.2 di-chloréthane/acétate de *n*-butyle (6 : 4; v : v). L'influence de la composition des solvants sur les séparations est étudiée.

The one-dimensional chromatography, with inner standard procedure, allows identification of all amino-acid-phenylthiohydantoins with systems: silica gel — "chloroform" (then: 1,1,1-*trichlorethane) or "chloroform"/ethanol* (98 : 2; v : v), *di-isopropylether/ethanol* (95 : 5; v : v), *"chloroform"/ethanol* (9 : 1; v : v), *cellulose/25%* (v : v) *formic acid—heptane/isobutyl alcohol/75% formic acid* (40 : 30 : 9; v : v : v) *and, possibly, silica gel—ethylene dichloride/n-butyl acetate* (6 : 4; v : v). *Influence of solvent components on separation is studied.*

L'introduction par P. Edman (1) d'un procédé chimique qui permet de détacher les acides aminés les uns après les autres, à partir de l'extrémité N-terminale des peptides, pour identifier leur position sans détruire les autres liaisons amide, a stimulé les recherches en analyse fonctionnelle de ce type de substances. Si les étapes relatives aux réactions chimiques (formation du dérivé N-phénylthiocarbamyle, détachement de l'aminoacide avec production de thiazolinone, puis réarrangement en 3-phénylthiohydantoïne = PTH) ne posent, en général, guère de problèmes (1), il n'en est pas de même de l'identification des PTH correspondant à chaque aminoacide. Le procédé le plus simple devrait reposer sur la chromatographie en couche mince. Jusqu'à maintenant, il n'en est pas ainsi pour au moins deux raisons principales. Les PTH-aminoacides forment une famille de substances de polarités très diverses et, ainsi, ne peuvent être tous convenablement séparés en une seule opération analytique. D'autre part, aucune étude systématique du comportement chromatographique des PTH n'a encore été faite. Les procédés actuellement décrits [(2)-(7)] présentent bien des difficultés et ne permettent pas, individuellement, d'identifier, d'une manière rapide et simple, toutes les PTH. Face à cette situation, chaque laboratoire spécialisé dans l'étude des peptides a adopté une « technique propre » [(8)-(11)] pour l'identification des PTH; plusieurs méthodes analytiques ont été associées [(8)-(11)] et constituent des techniques fort complexes : chromatographies sur papier [(6), (12), (13)], sur couche mince de cellulose (14), de gel de silice [(2)-(5), (8)], ou de polyamide (15), chromatographie en phase gazeuse [(16)-(18)], spectrométrie de masse (19). Devant les difficultés de caractérisation des PTH, certains auteurs ont proposé des méthodes indirectes [(20), (21)], longues et onéreuses — analyse automatique sur échangeur d'ions — pour déterminer soit l'aminoacide d'hydrolyse de la PTH (20), soit les aminoacides du peptide restant à chaque étape de dégradation. Enfin, d'autres auteurs ont abandonné la méthode d'Edman (1) et préfèrent appliquer la spectrométrie de masse [(22), (23)] pour la détermination de la séquence des aminoacides des peptides. Toutes ces considérations nous ont conduits à mettre au point une méthode simple et rapide pour la caractérisation de tous les PTH-aminoacides, basée sur la chromatographie en couche mince.

L'essentiel de nos observations sur leur comportement en chromatographie d'adsorption sur gel de silice (cas *a* à *l*, tableau I) et en chromatographie de partage sur cellulose (cas *m*, tableau I) est présenté dans le tableau II. Les systèmes *c*, *f*, *i* (éventuellement : *l*) et *m* (tableaux I, II) permettent d'identifier toutes les PTH (tableau II) : l'artéfact DPTU

TABLEAU I

Solvants (*) *et systèmes étudiés* (**)

(*a*) Trichloro-1.1.1-éthane.
(*b*) « Chloroforme » = $CHCl_3/C_2H_5OH$ (99 : 1; v : v).
(*c*) Développements successifs par solvants *a* et *b*.
(*d*) Dichlorométhane.
(*e*) « Chloroforme »/éthanol (98 : 2).
(*f*) « Chloroforme »/éthanol (9 : 1).
(*g*) « Chloroforme »/propanol (8 : 2).
(*h*) Éther di-isopropylique.
(*i*) Éther di-isopropylique/éthanol (95 : 5).
(*j*) Éther di-isopropylique/éthanol (92 : 8).
(*k*) Acétate de *n*-butyle.
(*l*) 1.2-dichloréthane/acétate de *n*-butyle (6 : 4).
(*m*) Heptane/isobutanol/acide formique à 75 % (40 : 30 : 9).

(*) *a* à *m*; sauf indication contraire (*p* = poids) : proportions indiquées en volumes (*v*).

(**) Cas *a* à *l* : couche (Merck 5715) de gel de silice 60 F 254 (0,25 mm, état sec), solvant (100 ml) introduit et plaque disposée en position diagonale à 3,5 cm du bord inférieur de la cuve (20,5 × 21 × 9 cm), juste avant développement du chromatogramme. Cas *m* : couche (0,25 mm, état humide) formée à partir de la suspension, cellulose « amorphe » MN 300 F 254 (« Macherey-Nagel », Düren, R.F.A.) lavée à l'acétone/fécule/eau (28 g : 2 g : 170 ml); avant développement, contact (3 h) de couche avec atmosphère créée par 40 ml de solvant (fond de cuve) et 50 ml d'acide formique à 25 % disposés dans deux cuvettes; cuve, dispositif : *voir* la figure 1 de [24]; pour le développement, introduit 140 ml de solvant.

(tableau II) et les dérivés de Pro, Leu, Ile, Val, Phe, Met, Ala avec le système *c* (ou *e*), l'artéfact PTU (tableau II) et les dérivés de Trp, Tyr, Gly, Thr, Lys, Ser, $MeSO_2$ avec le système *i*, les dérivés de Lys, Ala, Trp, Tyr, Ser, Gln, Asn, Glu, Asp avec le système *f*, les dérivés de Gly, Thr, $MeSO_2$, Ser (éventuellement) avec le système *l*, les dérivés de Arg, His, $CySO_3H$ avec le système *m*. La nature et les proportions des composants de solvants jouent un rôle de tout premier plan dans les séparations. La mobilité de PTH-Pro plus élevée que celle de PTH-Leu, sur gel de silice, est spécifique du dichlorométhane, du dichloro-1.2 éthane [26] et des mélanges solvants chlorés/alcools : $CHCl_3/C_2H_5OH$ (99 : 1; v : v) [2] « chloroforme »/propanol (9 : 1), tétrachlorure de carbone ou *trans*-dichloréthylène ou trichloréthylène/méthanol (9 : 1) [26]. Une valeur de R_f de DPTU supérieure à celle de PTH-Leu est obtenue avec le « chloroforme » [3]; cela n'a pas lieu avec d'autres solvants chlorés [26] : dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, *trans*-dichloréthylène, trichloréthylène, tétrachloréthylène, 1-chlorobutane. La séparation des PTH les moins polaires, insuffisante lors du développement par le « chloroforme » (cas *b*, tableau II), devient excellente par double développement du chromatogramme (cas *c*, tableau II) par les solvants *b* et *a*. La séparation de PTH-Val, Phe, Met, Ala est meilleure après double développement avec les solvants *d* et *a*, mais dans ce cas, la DPTU est confondue avec PTH-Leu. La séparation de la PTU et des diverses PTH de polarité moyenne, qui n'avait pas jusqu'ici été obtenue d'une manière satisfaisante, est convenable (cas *i*, tableau II) par développement avec le solvant éther di-isopropylique/éthanol (95 : 5); le remplacement, dans ce solvant, de l'éthanol par le méthanol réduit les séparations de PTH-Tyr de PTH-Gly et de PTH-Lys de PTH-Ser. La séparation des PTH plus polaires, PTH des aminodiacides et de leurs amides, est obtenue, sur gel de silice avec des solvants riches en alcools (cas *f*, *g*, tableau II). La séparation des PTH hydrosolubles (PTH-Arg, His, $CySO_3H$) n'est valablement obtenue que par chromatographie de partage (cas *m*, tableau II).

TABLEAU II

Mobilités (R_f) des PTH-aminoacides (*) après chromatographie sur gel de silice (a à l) ou sur cellulose (m) dans le cas des systèmes, a à m, décrits au tableau I

PTH (*)	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*j*	*k*	*l*	*m*
Pro	0,60	0,35	0,60	0,54	0,57	0,84	0,92	0,25	0,45	–	0,69	0,76	–
DPTU	0,55	0,25	0,48	0,34	0,46	0,84	–	0,50	0,69	0,76	–	0,84	0,93
Leu	0,55	0,18	0,42	0,34	0,38	0,84	0,92	0,54	0,74	0,78	0,89	0,84	–
Ile	0,52	0,16	0,39	0,31	0,35	0,84	–	0,52	0,72	0,76	0,89	0,84	–
Val	0,41	0,13	0,31	0,23	0,28	0,79	0,91	0,40	0,66	0,72	0,84	0,78	–
Phe	0,33	0,11	0,26	0,20	0,25	0,79	0,91	0,17	0,43	–	0,81	0,75	–
Met	0,30	0,08	0,21	0,14	0,22	0,79	–	0,21	0,48	0,60	0,79	0,69	–
Ala	0,22	0,07	0,16	0,13	0,17	0,70	0,87	0,21	0,45	0,56	0,69	0,58	–
Trp	0,18	0,05	0,11	0,09	0,13	0,67	0,87	0,12	0,40	0,55	0,80	0,69	–
Gly	0,13	0,05	0,10	0,09	0,12	0,61	0,83	0,12	0,32	0,43	0,55	0,45	0,74
PTU	0,08	0,07	0,10	0,07	0,13	0,61	0,83	0,08	0,28	0,40	0,51	0,35	0,66
Tyr	0,10	0,01	0,05	0,01	0,04	0,57	0,85	0,11	0,37	0,50	0,78	0,55	0,86
Lys	–	0,01	0,03	0,01	0,08	0,72	0,89	0,01	0,19	0,34	0,58	0,35	0,93
Thr	0,05	0,01	0,03	0,01	0,02	0,42	0,77	0,04	0,23	0,34	0,41	0,19	0,74
Ser	0,02	–	–	–	0,01	0,32	0,67	–	0,14	0,24	0,27	0,11	0,62
$MeSO_2$	0,02	–	–	0,005	0,02	0,42	0,74	0,005	0,05	0,09	0,24	0,15	0,60
Glu	0,00	–	–	–	–	0,08	0,17	–	0,02	0,07	0,01	0,02	0,74
Asp	0,00	–	–	–	–	0,02	0,06	–	0,01	0,03	0,005	0,001	0,66
Gln	0,01	–	–	–	–	0,21	0,38	–	0,02	0,07	0,03	0,02	0,51
Asn	0,005	–	–	–	–	0,18	0,34	–	0,02	0,05	0,06	0,04	0,46
Arg	0,00	–	–	–	–	–	–	–	0,00	–	–	0,00	0,33
His	0,00	–	–	–	–	–	–	–	0,00	–	–	0,00	0,28
$CySO_3H$	0,00	–	–	–	–	–	–	–	0,00	–	–	0,00	0,02

(*) 5 nmoles, désignés par les abréviations des aminoacides selon ([25]), et artéfacts : DPTU, diphénylthio-urée; PTU, phénylthio-urée; conditions de chromatographie, *voir* tableau I.

(*) Séance du 6 mars 1978.

([1]) P. EDMAN, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 277 et 283; 7, 1953, p. 700; 10, 1956, p. 761.

([2]) M. BRENNER, A. NIEDERWIESER et G. PATAKI, *Experientia*, 17, 1961, p. 145.

([3]) J. M. BOIGNE, N. BOIGNE et J. ROSA, *J. Chromatog.*, 47, 1970, p. 238.

([4]) J. O. JEPPSSON et J. SJOKIST, *Anal. Biochem.*, 18, 1967, p. 264.

([5]) P. EDMAN et G. BEGG, *Europ. J. Biochem.*, 1, 1967, p. 80.

([6]) P. EDMAN et J. SJÖQUIST, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 1507.

([7]) D. BUCHER, *Chromatographia*, 12, 1977, p. 723.

([8]) K. K. HAN, D. TETAERT, B. DEBUIRE, M. DAUTREVAUX et G. BISERTE, *Biochimie*, 59, 1977, p. 557.

([9]) J. ROSMUS et Z. DEYL, *J. Chromatog.*, 70, 1972, p. 221.

([10]) Z. DEYL, *J. Chromatog.*, 127, 1976, p. 91.

([11]) C. H. W. HIRS, *Methods Enzymol.*, 11, 1967, p. 1.

([12]) W. A. SCHROEDER, *Methods Enzymol.*, 11, 1967, p. 445.

([13]) J. SJOQUIST, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 10.

([14]) R. L. MUNIER, *Ind. Chim. Belge*, 33, 1968, p. 108.

([15]) K. D. KULBE, *Anal. Biochem.*, 59, 1974, p. 564; 44, 1971, p. 548.

([16]) R. E. HARMAN, J. L. PATTERSON et W. J. A. VAN DEN HEUVEL, *Anal. Biochem.*, 25, 1968, p. 452.

([17]) J. J. PISANO, W. J. A. VAN DEN HEUVEL et E. C. HORNING, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 7, 1962, p. 82.

([18]) J. J. PISANO et J. J. BRONZERT, *J. Biol. Chem.*, 244, 1969, p. 5597.

([19]) H. M. FALES, Y. NAGAY, G. W. A MILNE, H. B. BREWER, T. J. BRONZERT et J. J. PISANO, *Anal. Biochem.*, 43, 1971, p. 288.

([20]) H. O. VAN ORDEN et F. H. CARPENTER, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 14, 1964, p. 399.

([21]) W. Konigsberg, *Methods Enzymol.*, 11, 1967, p. 461.

([22]) E. Bricas, J. van Heijenoort, M. Barber, W. A. Wolstenholme, B. C. Das et E. Lederer, *Biochemistry*, 4, 1965, p. 2254.

([23]) J. Lenard et P. M. Gallop, *Anal. Biochem.*, 34, 1970 p. 286.

([24]) R. L. Munier et A. M. Drapier, *Chromatographia*, 10, 1977, p. 226.

([25]) E. Brand et B. Edsall, *Ann. Rev. Biochem.*, 16, 1947, p. 224.

([26]) R. L. Munier et A. M. Drapier, Observations non publiées.

C.N.R.S., Institut Pasteur, 28, *rue du Docteur-Roux,* 75015 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Les réactions chimiques périodiques : bistabilité et régulation; tristabilité.* Note (*) de **Patrick de Kepper** et **Adolphe Pacault,** Correspondant de l'Académie.

On décrit une réaction entre les espèces chimiques H_2O_2, KIO_3, $CH_2(CO_2H)_2$, $MnSO_4$, $HClO_4$, I_2, dans laquelle on met en évidence une bistabilité conduisant à une régulation qui simule certains fonctionnements biologiques. Pour la première fois on montre l'existence d'une tristabilité.

One finds a bistability leading to a regulation simulating some biological mechanisms in a reaction between the chemical species H_2O_2, KIO_3, $CH_2(CO_2H)_2$, $MnSO_4$, $HClO_4$, I_2. *For the first time the existence of a tristability is shown.*

La complexité des faits (1) biologiques, c'est-à-dire la nécessaire utilisation d'un grand nombre de contraintes et de réponses [(2), (3), (4)] pour décrire l'objet d'étude, fait souvent obstacle à une modélisation mathématique directe liée au choix d'une formalisation justifiée non seulement par sa propre cohérence logique, mais encore par son pouvoir de synthèse et de prévision.

Entre collecter des faits et théoriser, multiplier les étapes est d'autant plus nécessaire que plus complexe est l'objet d'étude. Parmi celles-ci, la modélisation visuelle (1) est largement utilisée, mais la « modélisation expérimentale » ne semble pas avoir de statut méthodologique. Or, si les mêmes paradigmes (5) s'appliquent à tous les objets de la Nature, des évolutions physicochimiques doivent pouvoir simuler des phénomènes biologiques encore incompris. Les expériences suivantes l'illustrent bien.

Ainsi l'objet suivant, siège de réactions chimiques entre espèces chimiques simples, simule une régulation liée à une bistabilité et présente une tristabilité.

La réaction chimique considérée a lieu dans un réacteur ouvert, continu et agité [(2), (6)], alimenté par des solutions aqueuses thermorégularisées de H_2O_2, KIO_3, $CH_2(CO_2H)_2$, $MnSO_4$, $HClO_4$ et I_2. Les contraintes sont la température T, la pression P, le temps de renouvellement du réacteur τ, le rayonnement, l'agitation et les concentrations $[A_i]_0$ des espèces chimiques A_i entrant dans le réacteur, après mélange, et avant toute réaction. La pression (1 atm), le rayonnement diffus du laboratoire et l'agitation, suffisante pour que le milieu soit homogène, restent les mêmes au cours des expériences et leur influence est négligeable (18).

Les réponses observées sont la densité optique à 460 nm donnant $[I_2]$ (7) et le potentiel d'oxydoréduction.

La réaction entre les cinq premières espèces chimiques précédentes, dans ce réacteur, a fait l'objet d'une étude détaillée [(2), (3), (4), (6) à (16)] : en particulier de l'iode et d'autres espèces chimiques intermédiaires apparaissent et des bistabilités ont été découvertes [(10), (11)]. *La réaction déjà décrite se différencie de celle-ci par l'introduction d'un flux supplémentaire d'une espèce chimique intermédiaire — ici l'iode* (17).

BISTABILITÉ ET RÉGULATION. — Cette nouvelle version de la réaction présente également des bistabilités. La figure 1 représente la réponse $[I_2]$ — concentration de l'iode dans le réacteur — en fonction de la contrainte $[I_2]_0$ — concentration de l'iode après mélange mais

avant toute réaction [6]. Toutes les autres contraintes sont maintenues constantes et égales aux valeurs indiquées sur les figures 1 et 2. Ces valeurs se retrouvent sensiblement sur la figure 1 de la Note [11] relative à une réaction où $[I_2]_0 = 0$ et on constate qu'elles correspondent à des états excitables.

La modification d'un tel état excitable A par accroissement de $[I_2]_0$ entraîne une légère augmentation de $[I_2]$ suivie, pour une valeur critique $[I_2]_0 = 1{,}8 . 10^{-4}$ mole.l^{-1} [22], d'une transition (↓) de première espèce (discontinuité de $[I_2]$ de 3,4 à $0{,}9 . 10^{-4}$) vers un état B stationnaire quel que soit l'accroissement de $[I_2]_0$ limité d'ailleurs par la solubilité de l'iode. *Cette transition par variation de contrainte* n'est pas renversable; en effet, la diminution de $[I_2]_0$ laisse stable l'état B jusqu'à une valeur critique $[I_2]_0 = 0{,}58 . 10^{-4}$ où se produit une transition (↑) vers l'état A.

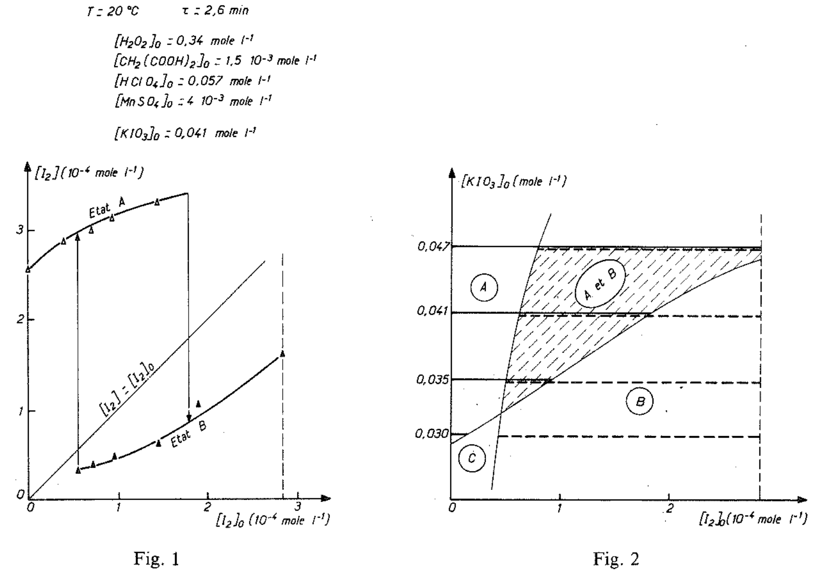


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Espace Réponse-Contrainte. Bistabilité.

Fig. 2. — Espace des contraintes. Domaines d'existence des états A, B et C. Le trait plein indique, pour une valeur donnée de $[KIO_3]_0$, la zone de concentration de $[I_2]_0$ où l'état A est stable, le trait discontinu, celle où l'état B est stable.

Lorsque $0{,}58 . 10^{-4} < [I_2]_0 < 1{,}8 . 10^{-4}$ deux états stationnaires A et B existent donc pour un même ensemble de contraintes : nouvel exemple de bistabilité dont la description ne se justifie que parce qu'elle joue, loin de l'équilibre, le rôle régulateur que jouent les lois de modération dans les conditions d'équilibre. En effet, la représentation adoptée — réponse $[I_2]$ en fonction de sa contrainte conjuguée $[I_2]_0$ — montre que dans l'état A l'accroissement de $[I_2]_0$ conduit à une transition vers un état B ou $[I_2[$ est toujours inférieur à $[I_2]_0$ et inversement, la diminution de $[I_2]_0$ dans l'état B produit une transition vers un état A où $[I_2]$ est toujours supérieur à $[I_2]_0$ (*fig.* 1); au-delà d'une valeur critique de la contrainte, la discontinuité de la réponse s'oppose à cette contrainte.

On peut naturellement étudier ce phénomène en faisant varier les autres contraintes — $[KIO_3]_0$, par exemple. La figure 2 donne quelques uns des résultats obtenus, pour certaines

valeurs de $[KIO_3]_0$. Les courbes en traits fins de la figure 2 délimitent, dans une coupe ($[KIO_3]_0$, $[I_2]_0$) de l'hyperespace des contraintes, les domaines d'existence des trois états A, B et C. La zone de bistabilité est hachurée, son importance décroit avec $[KIO_3]_0$. Lorsque $0{,}1.10^{-4} < [I_2]_0 < 0{,}5.10^{-4}$ et $[KIO_3]_0 = 0{,}030$ les deux états A et B ne sont pas stables, Leur instabilité simultanée engendre vraisemblablement l'état oscillant C observé. On constate, en effet, que l'amplitude de l'oscillation de $[I_2]$ est égale à la différence des concentrations d'iode caractérisant les états A et B pour cette valeur de $[KIO_3]_0$.

TRISTABILITÉ. — Le nouveau système dissipatif précédemment étudié présente une *tristabilité* pour un ensemble de contraintes différentes des précédentes. Hormis $[KIO_3]_0$, toutes les autres contraintes sont maintenues constantes et égales aux valeurs indiquées sur la figure 4. Ces valeurs se retrouvent sensiblement sur la figure 1 de la Note ([11]) relative à une réaction où $[I_2]_0 = 0$, et on constate qu'elles correspondent à un état excitable du même type que celui précédemment évoqué, mais au voisinage d'une bistabilité.

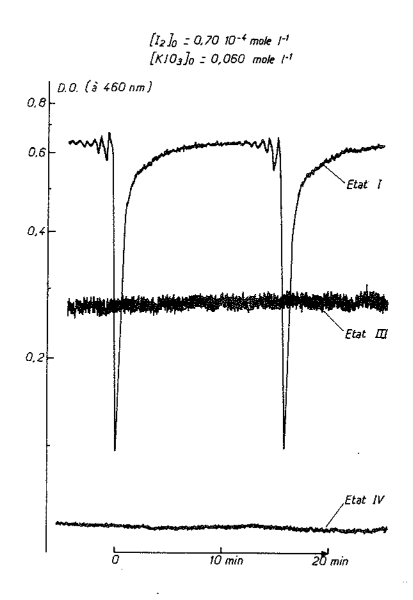


Fig. 3. — Espace Réponse-temps. $[I_2] = f(t)$.

L'addition d'un flux constant d'iode ([17]) — $[I_2]_0 = 0{,}7.10^{-4}$ — et la variation de la contrainte $[KIO_3]_0$ font apparaître un état oscillant I et trois états stationnaires II, III, IV. Trois de ces états existent pour un même ensemble de contraintes.

La figure 3, représentant la réponse — densité optique — en fonction du temps t pour $[KIO_3]_0 = 6.10^{-2}$ permet de distinguer nettement l'état oscillant I des états stationnaires III et IV.

La figure 4 représente ces états caractérisés par $[I_2]$ dans l'espace réponse-contrainte $[I_2]$, $[KIO_3]_0$ et permet de décrire les transitions entre ces états.

Transitions par variation de contraintes. — $7{,}4.10^{-2} > [KIO_3]_0 > 5{,}7.10^{-2}$ ([19]) est le domaine de stabilité de l'état I oscillant, dont l'amplitude est grande (trait vertical, *fig.* 4) et dont la période varie de 8 à 16 mn environ.

Lorsque $[KIO_3]_0 = 5{,}7.10^{-2}$ l'oscillation cesse, faisant place à un état stationnaire excitable II. La transition est renversable, la transition des états I à II et des états II à I se faisant pour la même valeur de $[KIO_3]_0$.

$5{,}7.10^{-2} > [KIO_3]_0 > 4{,}3.10^{-2}$ est le domaine de stabilité de l'état excitable II.

Lorsque $[KIO_3]_0 = 4{,}3.10^{-2}$, la variation discontinue de $[I_2]$ indique une transition de 1[re] espèce vers un état stationnaire III.

$4{,}3.10^{-4} < [KIO_3]_0 < 6{,}4.10^{-2}$ est le domaine de stabilité de l'état III.

Lorsque $[KIO_3]_0 = 6{,}4.10^{-2}$, la variation discontinue de $[I_2]$ est une transition de première espèce vers l'état oscillant I.

On constate que les états I ou II et III sont stables ensemble, lorsque

$$4{,}3.10^{-2} < [KIO_3]_0 < 6{,}4.10^{-2},$$

ceci est caractéristique d'une bistabilité.

Transitions par perturbation. — Une perturbation de l'état I, par addition unique et brusque d'iode telle que sa concentration dans le réacteur devienne $[I_2] = 10^{-3}$, conduit à un nouvel état non oscillant IV pauvre en iode et stable dans tout le domaine exploré

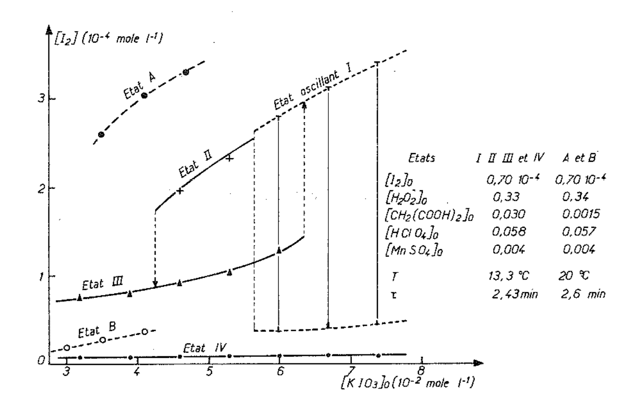


Fig. 4. — Espace Réponse-Contrainte. Tristabilité.

de $[KIO_3]_0$. On constate donc sur la figure 4 que lorsque $4{,}3.10^{-2} < [KIO_3]_0 < 6{,}4.10^{-2}$, pour une même valeur des contraintes, trois états stables, I ou II, III et IV existent entre lesquels des transitions forcées peuvent être induites par perturbation :

— des états I ou II à l'état IV par addition d'iode entraînant $[I_2] > 10^{-3}$,

— de l'état IV aux états I ou II par addition de Ag_2SO_4 qui soustrait $[I^-]$ par précipitation.

On a également porté sur la figure 4 à titre de comparaison les états A et B et l'ensemble de leurs contraintes qui diffèrent de celles des états I, II, III et IV. La connaissance de la réponse $[I_2]$ dans l'hyperespace des contraintes montrerait que A et II d'une part, et B et IV d'autre part, sont probablement les mêmes.

Conclusion. — La réaction décrite présente dans certaines conditions des phénomènes inattendus : régulation par bistabilité et tristabilité. Or, on connaît des biosystèmes dans lesquels l'introduction d'une espèce chimique déficitaire entraîne sa diminution au lieu

de son augmentation thérapeutiquement escomptée. On peut citer l'hypoglycémie consécutive à l'injection de faible quantité de glucose à des Mammifères hypophysectimisés ([20]), ou encore le fonctionnement d'un système d'hormones antagonistes surreno-posthypophysaires ([21]).

De plus, une tristabilité a été mise en évidence pour la première fois. Or, on pense que la multistabilité pourrait être un bon concept interprétatif de l'évolution des espèces.

Ce modèle expérimental, à cause de sa relative simplicité, facilite la compréhension de phénomènes le plus souvent rencontrés dans des objets à grand nombre de variables souvent incontrôlées.

(*) Séance du 27 février 1978.

([1]) R. Carnap, *Les fondements philosophiques de la physique*, Armand Colin, Paris, 1973.

([2]) A. Pacault, P. de Kepper et P. Hanusse, *Comptes rendus*, 280, série B, 1975, p. 157.

([3]) A. Pacault, P. Hanusse, P. de Kepper, C. Vidal et J. Boissonade, *Acc. Chem. Res.*, 9, 1976.

([4]) A. Pacault, P. Hanusse, P. de Kepper, C. Vidal et J. Boissonade, *Les réactions chimiques périodiques* [*Fundamenta Scientiae* (*Séminaire sur les Fondements des Sciences*, Université Louis-Pasteur, Strasbourg, 1976)].

([5]) Th. S. Kuhn, *La structure des révolutions scientifiques*, Flammarion, Paris, 1972.

([6]) A. Pacault, P. de Kepper, P. Hanusse et A. Rossi, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 215.

([7]) A 460 nm $[I_2]$ est proportionnelle à la densité optique avec une approximation suffisante dans cette expérimentation. J. C. Roux, S. Sanchez et C. Vidal, *Comptes rendus*, 282, série B, 1976, p. 451.

([8]) A. Pacault, P. de Kepper et P. Hanusse, *Aspect expérimental des réactions chimiques périodiques. Le temps thermodynamique* (*Proceedings of the 25th International Meeting of the Société de Chimie Physique*, Dijon, 8-12 juillet 1974).

([9]) P. Hanusse et A. Pacault, *Étude des systèmes dissipatifs chimiques à deux et trois espèces intermédiaires* (*Proceedings of the 25th International Meeting of the Société de Chimie Physique*, Dijon, 8-12 juillet 1974).

([10]) P. de Kepper, A. Pacault et A. Rossi, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 199.

([11]) P. de Kepper, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 25.

([12]) P. de Kepper, A. Rossi et A. Pacault, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 371.

([13]) C. Vidal, J. C. Roux et A. Rossi, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 585.

([14]) A. Pacault, *Chemical Evolution far from Equilibrium* in *Synergetics*, H. Haken, éd., Springer-Verlag, 1977, p. 133, Elmau, 1977.

([15]) C. Vidal, P. de Kepper, A. Noyau, A. Pacault, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 357.

([16]) A. Pacault, *Nouv. J. Chim.*, 2, n° 1, 1978, p. 3.

([17]) Remarque : les solutions aqueuses d'iode notées $[I_2]_0$ sont préparées 24 h avant utilisation et contiennent en plus de l'iode, 4.10^{-2} mole.l^{-1} de $HClO_4$ et $2,8.10^{-3}$ mole.l^{-1} de KIO_3 (on en tient compte dans $[HClO_4]_0$ et $[KIO_3]_0$) afin de déplacer vers l'iode, l'équilibre iode-iodure; ainsi contiennent-elles au plus 10^{-8} mole.l^{-1} d'iodure. On élimine ainsi l'objection d'une transition produite par $[KI]_0$ qui est possible pour $[KI]_0$ compris entre 10^{-5} et 10^{-6} mole.l^{-1}, mais impossible pour des valeurs inférieures à cette dernière concentration.

([18]) P. de Kepper, *Thèse*, Bordeaux, 1978.

([19]) Les limites indiquées sont approximatives puisque l'expérimentation est faite avec des valeurs discrètes de $[KIO_3]_0$, ainsi $5,7.10^{-2}$ signifie : valeurs comprises entre $5,3.10^{-2}$ et $6,0.10^{-2}$.

([20]) Th. Kahn, *La régulation des processus métaboliques dans l'organisme*, P.U.F., Paris, 1956.

([21]) E. Bernard-Weill, *L'arc et la corde*, Maloine, Paris, 1975.

([22]) L'unité de concentration — mole.l^{-1} — est systématiquement omise par la suite.

Centre de Recherches Paul-Pascal, C.N.R.S., Domaine universitaire, Université de Bordeaux-I, 33405 *Talence Cedex*.

CHIMIE NUCLÉAIRE. — *Cinétique de l'oxydation du tritium en milieu gazeux.* Note (*) de **Guy Choury, Philippe Henry, Robert Parreins** et **Henri Peyresblanques,** présentée par M. Robert Dautray.

Cette Note propose l'expression générale de la vitesse de la réaction d'oxydation du tritium en milieu gazeux, la caractérisation de sa représentativité par les données expérimentales publiées par ([1]), une détermination graphique des valeurs prises par les paramètres de la fonction vitesse, l'énoncé de la loi cinétique dans les conditions des essais ([1]).

This report intends to respect the assumptions retained to set up the equation of the kinetic law of tritium oxidation.
The experimental data issued by ([1]) *confirm these assumptions.*
A graph accounts for parametric values of the general expression of rate in the experimental conditions of runs carried out by ([1]).

L'expression de la vitesse d'oxydation du tritium est utile à l'approche d'hypothèses sur les mécanismes des processus d'auto-oxydation et d'échange isotopique, à l'estimation de leur contribution respective à la formation d'oxyde actif; elle est indispensable à la prévision de la quantité d'oxyde formé à l'instant t de la réaction et de la dose intégrée à l'occasion d'une contamination interne par la vapeur d'oxyde.

La mise en équation de la loi cinétique retient les hypothèses suivantes :

(*a*) à l'instant t de la réaction, toutes les molécules T_2 libres ont la même probabilité d'oxydation par unité de temps;

(*b*) à l'instant t de la réaction, la probabilité d'oxydation par unité de temps d'une molécule T_2 libre est une fonction f de l'activité A de l'émetteur dans l'unité de volume du système de gaz irradiés.

Selon les hypothèses et compte tenu de ce que l'activité volumique de l'émetteur — exprimée comme sa concentration, notée C_0 — a une valeur constante lors de l'essai dont la durée est très inférieure à la période de radioactivité : à l'instant t, la vitesse de réaction est donnée par

$$\text{(L)} \qquad \left(-\frac{dn}{dt}\right)_t = f(C_0) \, . \, n_t \, ,$$

où n_t, nombre de molécules T_2 non oxydées présentes à l'instant t de la réaction dans le système de gaz.

La constante d'oxydation $f(C_0)$ est calculable par la relation

$$f(C_0) = -t^{-1} \operatorname{Log}(1-\tau_t)$$

où τ_t, rendement de la réaction à l'instant t.

Le système

$$\text{(E)} \qquad \frac{\partial f}{\partial C_0} = \frac{1}{t\, C_0}, \qquad \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

montre que la fonction f est constante du point de vue du temps et continue de C_0 sur son intervalle de définition. f est considérée comme la fonction composée

$$C_0 \xrightarrow{\tau_{t_i}} \tau_{t_i}(C_0) \xrightarrow{\operatorname{Log}/t_i} [(\operatorname{Log}/t_i) \circ \tau_{t_i}](C_0) = -t_i^{-1} \operatorname{Log}[1-\tau_{t_i}(C_0)]$$

Tableau comparatif des valeurs expérimentales de rendement publiées par (¹) *et des valeurs théoriques correspondantes*

Système de gaz	Concentration initiale C_0 (Ci/l)	Durée d'exposition (jours)	Rendement expérimental $\tau_{exp.}$ (%)	f (C_0) $(jour)^{-1}$	$f(C_0)/I$	Rendement théorique $\tau_{th.}$ (%)	Ecart $\tau_{th.} - \tau_{exp}$	$\frac{\tau_{th.} - \tau_{exp.}}{\tau_{exp.}}$
(Air humide (50 %), T_2)	$6,3.10^{-4}$	120	0,3 ± 0,03	$2,5.10^{-5}$	$1,54.10^{-4} C_0^{1/4} / I_1$	0,292	− 0,008	− 0,026
	$4,6.10^{-3}$	120	0,47 ± 0,05	$3,92.10^{-5}$		0,480	+ 0,01	+ 0,021
	$1,7.10^{-1}$	60	0,6 ± 0,03	$1,003.10^{-4}$		0,591	− 0,01	− 0,016
	2,3	7	3,9 ± 0,4	$6,205.10^{-3}$		4,25	+ 0,35	+ 0,09
		30	17,6 ± 0,8		$4,5.10^{-3} C_0^{3/8} / I_2$	17	− 0,6	− 0,034
	14	15	16,9 ± 0,4	$1,234.10^{-2}$		16,6	− 0,3	− 0,017
	100	0,21	0,58 ± 0,05	$2,77.10^{-2}$		0,53	− 0,05	− 0,086
	120	7	17,3 ± 0,2	$2,71.10^{-2}$		17,27	− 0,03	− 0,002
	460	7	27 ± 0,3	$4,496.10^{-2}$		26,94	− 0,06	− 0,002
	600	0,21	0,87 ± 0,1	$4,16.10^{-2}$		1,035	+ 0,16	+ 0,184
(Ar, O_2, T_2)	9.10^{-2}	56	0,65 ± 0,06	$1,16.10^{-4}$	$2,1.10^{-4} C_0^{1/4} / I_1$	0,64	− 0,01	− 0,015
	2.10^{-1}	56	0,81 ± 0,05	$1,45.10^{-4}$		0,78	− 0,03	− 0,037
	7,4	7	9,3 ± 1	$1,39.10^{-2}$	$6.10^{-3} C_0^{3/8} / I_2$	8,5	− 0,8	− 0,086
		14	15,1 ± 0,5	$1,169.10^{-2}$		16,3	+ 1,2	+ 0,079
	19,6	28	43,3 ± 5,7	$2,026.10^{-2}$		51,27	+ 8	+ 0,184
	90	7	19,9 ± 1,4	$3,17.10^{-2}$		20,3	+ 0,4	+ 0,020
		28	60,1 ± 1	$3,28.10^{-2}$		59,67	− 0,43	− 0,007

Critère de représentativité de l'expression (L). — (L) est représentative sur un intervalle I des concentrations C_0 si il existe une fonction $f: C_0 \to f(C_0)$ définie sur I et solution du système (E), $\forall C_0 \in I$. La condition nécessaire est évidente. La condition est suffisante; en effet, si il existe une fonction f définie sur I et solution de (E), $\forall C_0 \in I$, f est continue de C_0 sur I et telle que

$$t f(C_0) = \operatorname{Log} C_0 + \mu(t),$$

où μ est une fonction continue de la variable unique t telle que $e^{-\mu(t)} = C_0 . e^{-f(C_0) . t}$, expression d'un mode connu de décroissance, en fonction du temps, d'une grandeur, ici la concentration en gaz tritium, dont la valeur C_t, à l'instant t, est donnée par la relation

$$C_t = C_0 . e^{-f(C_0) . t}.$$

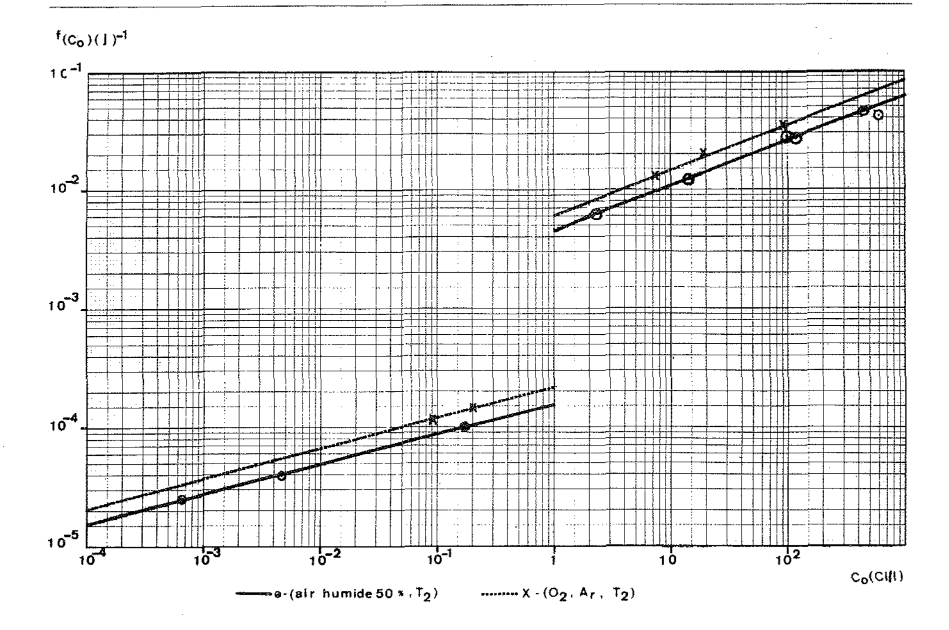
Par conséquent, à l'instant t, la fonction μ prend la valeur

$$\mu(t) = -\operatorname{Log} C_t \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{d}{dt} t . f(C_0)\right)_t = -\left(\frac{d}{dt} \operatorname{Log} C\right)_t,$$

d'où

$$f(C_0) = -\frac{1}{C_t}\left(\frac{dC}{dt}\right)_t \qquad \text{et} \qquad f(C_0) = -\frac{1}{n_t}\left(\frac{dn}{dt}\right)_t.$$

Graphe de la fonction $C_0 \to [(\operatorname{Log}/t_i) \circ \tau_{t_i}](C_0)$. — Le graphe — rapporté à un système de référence à échelles logarithmiques, où C_0 est en $Ci . l^{-1}$ et $f(C_0)$ en $jour^{-1}$ — établi avec les données publiées par (¹), à savoir des valeurs de rendement relevées à des dates différentes et



correspondant à des concentrations initiales différentes, montre l'existence d'une fonction uniformément continue de la variable C_0 de la forme C_0^s/K, solution de (E), sur les intervalles

$$I_1=[6{,}3.10^{-4}\ \mathrm{Ci.l^{-1}};\ 0{,}2\ \mathrm{Ci.l^{-1}}] \quad \text{et} \quad I_2=[2{,}3\ \mathrm{Ci.l^{-1}};\ 600\ \mathrm{Ci.l^{-1}}],$$

pour chaque système de gaz. Ce graphe renseigne sur les valeurs prises par les paramètres s et K^{-1}, lesquelles sont mentionnées dans la 6ᵉ colonne du tableau comparatif des valeurs expérimentales de rendement et des valeurs théoriques correspondantes.

On constate que :

(*a*) pour une concentration C_0, la fonction C_0^s prend la même valeur dans le système (O_2, Ar, T_2) favorable au seul processus d'auto-oxydation et dans le système [Air humide (50 %), T_2] favorable à l'auto-oxydation et à l'échange isotopique;

(*b*) K est constant sur l'intervalle de définition de la fonction vitesse où celle-ci est uniformément continue;

(*c*) $K=TC_0^s$, où T, durée d'exposition telle que $\tau_T=1-1/e$;

(*d*) K (Air humide, T_2)>K (O_2, Ar, T_2), i.e., pour une concentration C_0 donnée et dans des conditions expérimentales identiques, la vitesse d'oxydation à l'instant t, dans le système (O_2, Ar, T_2) est supérieure à la vitesse d'oxydation dans le système (Air humide, T_2).

L'existence d'une discontinuité de la fonction f sur l'intervalle

$$I_3=]0{,}2\ \mathrm{Ci.l^{-1}};\ 2{,}3\ \mathrm{Ci.l^{-1}}[,$$

est commentée dans ([2]).

ÉNONCÉ DE LA LOI. — Dans les systèmes (O_2, Ar, T_2) et [Air humide (50 %), T_2], à 25 ± 3°C, de 600 à 700 torr et une activité volumique de $6,3 \,.\, 10^{-4}$ à 600 Ci . l^{-1}, la réaction d'oxydation du tritium suit la loi cinétique du premier ordre $-dn/dt = \lambda n$ où n, nombre de molécules T_2 libres à l'instant t. La constante d'oxydation λ est calculable par la relation $\lambda = C_0^s/K$ où C_0, activité volumique, s et K sont à valeur constante sur la partie de l'intervalle de définition de la fonction où celle-ci est uniformément continue.

(*) Séance du 13 février 1978.

(1) L. F. BELOVODSKII, V. K. GAEVOI, V. I. GRISHMANOVSKII et N. V. NEFEDOV, *Atomnaya Energiya*, 38, n° 6, 1975, p. 379-381 (en russe).

(2) G. J. CHOURY, P. M. C. HENRY, R. G. H. PARREINS et H. A. PEYRESBLANQUES, *Cinétique de l'oxydation du tritium* (à paraître).

G. C., P. H. et H. P. : *Compagnie Générale des Matières Nucléaires, Établissement de Marcoule*, 30200 *Bagnols-sur-Cèze;*

R. P. : *Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon*, 34000 *Montpellier.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Définition et calcul du coefficient d'anisotropie de forme d'une molécule quelconque. Application à la théorie de la permittivité. Exemple de l'oxyde d'éthyle.*

Note (*) de **Pierre Bonnet** et **Jean Barriol,** Correspondant de l'Académie.

La théorie de la permittivité à partir de modèles de cavité a été développée d'abord pour une cavité sphérique, puis pour une cavité ellipsoïdale. Le cas d'une cavité de forme quelconque, considéré ici, conduit à des relations identiques à celles obtenues pour la cavité ellipsoïdale mais le coefficient d'anisotropie est calculable à partir de la géométrie de la molécule. Le calcul effectué pour l'oxyde d'éthyle permet de retrouver le résultat déduit antérieurement de l'expérience.

The theory of electric permittivity has been developed through cavity models, first with a spherical cavity, then with an ellipsoïdal one. The case of a common cavity is treated in this paper, leading to relations identical with those obtained for an ellipsoïdal cavity, with an anisotropy coefficient which can be calculated from molecular geometry. An illustration is made for diethyl ether molecule, allowing us to reach the value previously deduced from experimental work.

La théorie de la permittivité d'une substance polaire, introduite par Onsager en utilisant un modèle de cavité sphérique, a été généralisée en considérant une cavité ellipsoïdale ([1]). Il devient ainsi possible fréquemment de retrouver le moment permanent de la molécule isolée à partir de la permittivité du liquide pur. Cependant, le coefficient d'anisotropie que l'on introduit pour obtenir l'accord conserve le caractère de paramètre empirique qu'il n'est pas possible de confronter avec la structure connue de la molécule. Il est en effet difficile, dans la plupart des cas, d'identifier la forme extérieure de cette molécule avec un ellipsoïde. Le but de ce travail est l'extension du traitement précédent au cas d'une molécule quelconque pour laquelle il devient possible de définir et de calculer un coefficient d'anisotropie de forme.

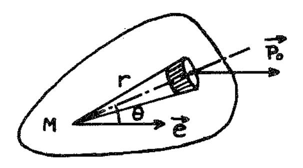


Fig. 1

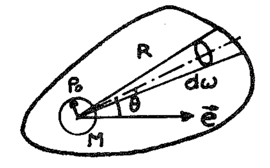


Fig. 2

PRINCIPE DE L'ÉTUDE. — Nous adapterons les théories précédentes des modèles de cavité sphérique ou ellipsoïdale, en considérant une polarisation uniforme $\mathbf{P}_0$ de l'espace intérieur à la cavité. En tout point M de cette cavité (*fig.* 1), nous calculerons le champ dépolarisant dû à $\mathbf{P}_0$ au moyen de l'intégrale étendue au volume V de la cavité

(1) $$\mathbf{E}_M = \int_V \overline{\overline{T}} \cdot \mathbf{P}_0 \, d\tau,$$

où $\overline{\overline{T}}$ désigne l'opérateur tensoriel ayant pour expression en notation dyadique

(2) $$T = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\left(\frac{3\,\mathbf{rr}}{r^2} - \overline{\overline{I}}\right).$$

Il en résulte l'expression suivante de la composante de $\mathbf{E}_M$ suivant la direction de $\mathbf{P}_0$ définie par le vecteur unitaire $\mathbf{e}$:

$$(3)\qquad \mathbf{E}_M\,.\,\mathbf{e}=\frac{P_0}{4\pi\varepsilon_0}\int_V \frac{1}{r^3}(3\cos^2\theta-1)\,d\tau,$$

avec : $d\tau=r^2\,d\omega\,dr$.

La singularité de l'intégrale, pour $r=0$, conduit à séparer le domaine d'intégration sur r en deux parties (*fig.* 2). La première, de 0 à ρ_0 pris arbitrairement petit, introduit le champ dépolarisant d'une sphère, d'expression classique

$$(4)\qquad \mathbf{E}_M\,.\,\mathbf{e}=-\frac{P_0}{3\varepsilon_0}.$$

La seconde partie conduit à une intégrale sur la surface de la cavité

$$(5)\qquad \mathbf{E}''\,.\,\mathbf{e}=\frac{P_0}{4\pi\varepsilon_0}\int(3\cos^2\theta-1)\,\mathrm{Log}\,\frac{\rho}{\rho_0}\,d\omega.$$

Cette dernière expression est indépendante du choix de ρ_0. En réunissant (4) et (5), nous obtenons la composante suivant $\mathbf{P}_0$ du champ dépolarisant total qui est de la forme

$$(6)\qquad \mathbf{E}_M\,.\,\mathbf{e}=\frac{A_{M,e}}{\varepsilon_0}P_0,$$

avec

$$A_{M,e}=\frac{1}{3}-\frac{1}{4\pi}\int(3\cos^2\theta-1)\,\mathrm{Log}\,\rho\,d\omega.$$

Une homothétie de la cavité ne modifie pas la valeur de $A_{M,e}$ qui définit donc bien un coefficient de forme. Sa valeur dépend en principe du choix de M mais on voit aisément en considérant l'équation de la surface de la cavité sous forme d'un développement en fonctions sphériques : $\rho=\rho^{(0)}+\rho^{(1)}Y_1(\theta,\chi)+\rho^{(2)}Y_2(\theta,\chi)+\ldots$, que si le barycentre du volume de la cavité est pris pour origine ($\rho_1\simeq 0$) la variation de $A_{M,e}$ est nulle au second ordre près lorsque M est au voisinage de G.

En ce qui concerne la dépendance de la direction $\mathbf{e}$, il est aisé de voir que $A_{M,e}$ est défini par les composantes d'un tenseur symétrique du second ordre. On est ainsi conduit à calculer les coefficients de champ dépolarisant par les relations (6) en prenant les directions principales $\mathbf{v}_r$ de ce tenseur. Dans le cas d'une molécule possédant des axes de symétrie, ces derniers coïncident avec les axes $\mathbf{v}_r$.

L'application à la théorie des diélectriques conduit à introduire les coefficients d'anisotropie ξ_r suivant les axes $\mathbf{v}_r$, définis par

$$(7)\qquad A_r=\frac{1}{3}(1+\xi_r),$$

d'où

$$\xi_r=-\frac{3}{4\pi}\int(3\cos^2\theta-1)\,\mathrm{Log}\,\rho\,d\omega.$$

Application à la théorie des diélectriques. — La théorie classique de la cavité ellipsoïdale peut être reprise ici en considérant la cavité remplie d'un milieu de permittivité ε_1. Le calcul précédent peut être alors repris mais le champ E doit être maintenant calculé au moyen de (1) en prenant la polarisation totale, somme de la polarisation permanente $\mathbf{P}_0$ et de la polarisation induite $\mathbf{P}_M$ au point M, d'expression

(8) $$\mathbf{P}_M = \varepsilon_0 (\varepsilon_1 - 1) \mathbf{E}_M.$$

L'expression (2) du champ $\mathbf{E}_M$ s'écrit alors :

(9) $$\mathbf{E}_M = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{1}{r^3} \left(\frac{3[(\mathbf{P}_M + \mathbf{P}_0).\mathbf{r}]\mathbf{r}}{r^2} - \mathbf{P}_M - \mathbf{P}_0 \right) d\tau$$

La polarisation totale n'étant pas uniforme, il n'est pas possible de la mettre en facteur, comme dans (3). Cependant, la décomposition du domaine d'intégration en deux parties demeure possible et (6) est remplacé par

(10) $$\mathbf{E}'_M = -\frac{1}{3\varepsilon_0} (\mathbf{P}_M + \mathbf{P}_0),$$

$\mathbf{E}'_M$ est la partie principale de $\mathbf{E}_M$ dans le cas d'une cavité faiblement anisotrope. Dans cette approximation $\mathbf{E}_M \simeq \mathbf{E}'_M$, de sorte que (9) et (10) impliquent le caractère approximativement uniforme de $\mathbf{P}_M$ et son parallélisme à $\mathbf{P}_p$. Cette approximation peut être utilisée dans l'expression de $\mathbf{E}''_M$, du fait qu'il s'agit d'un terme correctif. La relation (5) est donc remplacée par

(11) $$\mathbf{E}''.\mathbf{e} = \frac{P_M + P_0}{4\pi\varepsilon_0} \int (3\cos^2\theta - 1) \operatorname{Log}\frac{\rho}{\rho_0} d\omega.$$

Le calcul se poursuit alors comme ci-dessus, en conservant les mêmes expressions (7) de A_r et ξ_r. Nous obtenons ainsi pour le champ dépolarisant total

(12) $$E_r = -\frac{A_r}{\varepsilon_0} (P_{1,r} + P_{0,r}),$$

en désignant par $\mathbf{P}_1$ la polarisation induite moyenne. En combinant avec (8), nous obtenons :

(13) $$E_r = -\frac{A_r P_{0,r}}{\varepsilon_0 [1 + (\varepsilon_1 - 1) A_r]}.$$

Cette relation de base, obtenue dans l'hypothèse d'une cavité faiblement anisotrope, mais de forme quelconque est identique à celle que l'on obtient pour une cavité ellipsoïdale. Il s'ensuit que les différentes relations déduites pour le modèle de la cavité ellipsoïdale restent valables pour une cavité de forme quelconque. L'intérêt de la théorie actuelle est de permettre le calcul des coefficients d'anisotropie à partir du modèle moléculaire, en utilisant les relations (7).

Calcul pratique de ξ_r. Cas de l'oxyde d'éthyle. — Le calcul de ξ_r par (7) est possible en principe lorsque l'équation de la surface $\mathcal{S}$ de la cavité est connue. En particulier, pour une cavité ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution, on retrouve les expressions classiques en prenant indifféremment l'origine au centre ou à l'un des foyers dans le cas de l'ellipsoïde allongé. Cependant, cette méthode est généralement d'application malaisée et en vue d'un

calcul approché, il faut remplacer l'intégrale (7) par une somme finie

$$\xi_r \simeq \frac{3}{4\pi} \sum_i (1 - 3\cos^2\theta_{ri}) \operatorname{Log} \rho_i \, \Delta\omega_i. \tag{14}$$

Il faut insister sur le fait que ce calcul conserve bien la propriété d'invariance lors d'un changement d'échelle de ρ si l'on a

$$\sum_i (1 - 3\cos^2\theta_{ri}) \, \Delta\omega_i = 0. \tag{15}$$

Nous réalisons en particulier un découpage de la sphère unitaire satisfaisant à cette condition en prenant les vingt directions définies par les dix axes ternaires de l'icosaèdre régulier. Nous avons ainsi

$$\xi_r \simeq \frac{3}{20} \sum_i (1 - 3\cos^2\theta_{ri}) \operatorname{Log} \rho_i. \tag{16}$$

Les seules valeurs de $1 - 3\cos^2\theta_{ri}$ qui interviennent dans la somme (16) sont $\pm 0{,}894\,2$, de sorte que toutes les valeurs de $\operatorname{Log} \rho_i$ interviennent avec le même poids dans cette somme.

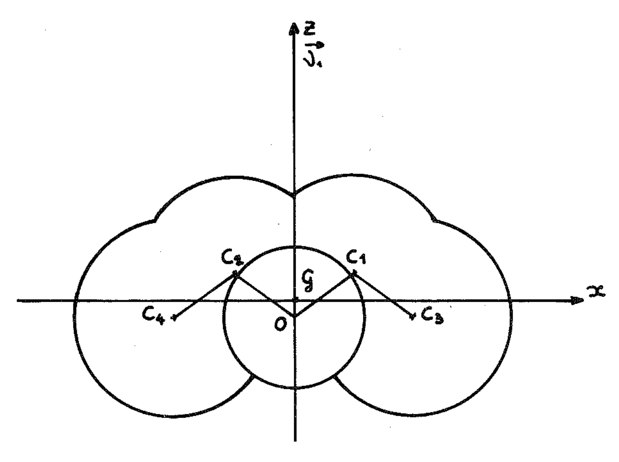


Fig. 3

Le calcul est effectué en partant de la structure connue de la molécule et en considérant les sphères de van der Waals autour des atomes extérieurs. Le calcul analytique des valeurs des ρ_i pour une direction donnée est ainsi facilité. L'origine des vecteurs devrait être prise au centre de gravité du volume de la cavité ainsi définie. Ce point doit être voisin du barycentre G^- de la distribution des électrons de valence de la molécule, très proche lui-même du barycentre G^+ des charges positives correspondantes portées par les noyaux.

Ce calcul a été effectué, pour l'oxyde d'éthyle, en considérant la forme la plus étendue (*fig*. 3), en accord avec la valeur élevée de l'anisotropie de polarisabilité [2]. Nous obtenons ainsi $\xi_1 = 0{,}514$ pour valeur du coefficient d'anisotropie suivant l'axe de symétrie porteur du moment permanent. On retrouve ainsi exactement [4] la valeur de ξ_1 nécessaire pour interpréter les variations de permittivité des solutions heptane-oxyde d'éthyle dans tout le domaine de concentration [3]. Le comportement diélectrique de ces solutions devient ainsi

expliqué sans faire intervenir de paramètre choisi empiriquement. Ce résultat intéressant permet d'augurer une précision accrue dans l'interprétation du comportement diélectrique des solutions d'un soluté polaire dans un solvant non polaire, et en particulier de déceler l'existence d'éventuelles associations.

(*) Séance du 6 mars 1978.

(¹) C. J. F. Böttcher, *Theory of electric polarization*, § 30, Elsevier, 1973.

(²) M. Born, *Optik*, § 81, Springer, 1933.

(³) P. Bonnet et J. Barriol, *J. Chim. Phys.*, 5, 1977, p. 600-605.

(⁴) L'article (³) correspond à une notation différente avec un coefficient d'anisotropie égal au tiers de celui défini ici.

Laboratoire de Chimie théorique (E.R.A. n° 22 du C.N.R.S.),
Université de Nancy-I, Case officielle 140, 54037 *Nancy Cedex.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Analyse des polarisabilités mutuelles des atomes d'une molécule dans le cadre de la méthode de Hueckel* [1]. *Application aux carbures d'hydrogène alternants.* Note (*) de **Isaac Samuel,** présentée par M. Louis de Broglie.

Ayant rappelé la méthode précisant la contribution de chaque niveau d'énergie à la polarisabilité, on montre que cette grandeur est la somme de deux termes de nature différente, la polarisabilité de charge et la polarisabilité de position. Cette dernière, dans le cas des liaisons effectives, classe les couples d'atomes dans le même ordre que leurs indices de liaison. Chaque atome est caractérisé par une grandeur, l'activité polarisante, qui classe les atomes dans le même ordre que la valence libre.

We show that the mutual polarisability $\pi_{r,s}$ of two atoms r and s is the sum of charge polarisability $\lambda_{r,s}$ depending only on the charge distribution of the atoms r and s among the energy levels, and of position polarisability $\sigma_{r,s}$ depending on their positions; $\sigma_{r,s}$ classifies the effective bonds in the order of their bond orders.

The polarisation activity of atoms is defined, which classifies the atoms in the order of their free valences.

I. Polarisabilités de charge et de position. — Soit F, fonction de la variable y, le polynôme caractéristique de la molécule, $y_\alpha, y_\beta, \ldots, y_\mu, \ldots, y_\nu, \ldots$ ses niveaux d'énergie occupés. Au niveau y_μ correspond le vecteur propre X_μ, dont les composantes sont $x_{1,\mu}$, $x_{2,\mu}, \ldots, x_{r,\mu}, \ldots$

F', F'' sont les dérivées première et seconde de F par rapport à y. F_r (resp. $F_{r,s}$) la dérivée par rapport à l'élément diagonal d'indice r (resp. par rapport aux éléments diagonaux d'indices r et s) du déterminant caractéristique.

On rappelle [2] l'expression de la polarisabilité mutuelle des atomes d'indices r et s de la molécule

$$(1)\quad \begin{cases} (a) & \pi_{r,s} = \sum_\mu \pi_{r,s}(y_\mu), \\ (b) & \pi_{r,s}(y_\mu) = \left\{ \dfrac{2}{F'}(F'' x_r^2 x_s^2 - F'_r x_s^2 - F'_s x_r^2 + F_{r,s}) \right\}_{y=y_\mu}. \end{cases}$$

Nous nous proposons de montrer que $\pi_{r,s}$ est la somme de deux termes dont le rôle est essentiellement différent :

$$(a)\quad \pi_{r,s} = \lambda_{r,s} + \sigma_{r,s},$$

$$(b)\quad \lambda_{r,s} = \sum_\mu \lambda_{r,s}(y_\mu) = \sum_\mu \left\{ \frac{2}{F'} F'' x_r^2 x_s^2 - F'_r x_s^2 - F'_s x_r^2) \right\}_{y=y_\mu},$$

$$(c)\quad \sigma_{r,s} = \sum_\mu \sigma_{r,s}(y,\mu) = \sum_\mu \left\{ \frac{2 F_{r,s}}{F'} \right\}_{y=y_\mu},$$

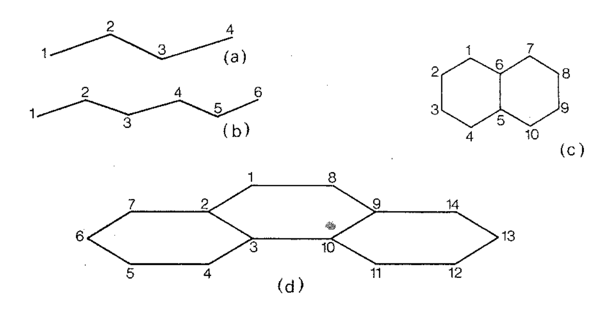
$\sigma_{r,s}$ dépend uniquement des positions relatives des atomes d'indices r et s dans la molécule. C'est la polarisabilité de position.

$\lambda_{r,s}$, la polarisabilité de charge, dépend essentiellement des ensembles $\{x_{r\mu}^2\}$ et $\{x_{s\mu}^2\}$ qui sont les composantes des charges des deux atomes de chaque niveau d'énergie occupé.

En effet $\lambda_{r,s}(y_\mu)$ est nul, si $x_{r\mu}$ et $x_{s\mu}$ sont nuls.

D'autre part, considérons deux atomes r et s de même catégorie, c'est-à-dire ayant les mêmes composantes de charge dans chaque niveau d'énergie. $x_{r\mu}^2 = x_{s\mu}^2 \Rightarrow F_r(y_\mu) = F_s(y_\mu)$ $F_r(y) = y\,\varphi(y)$. Soit $2n$ le nombre d'atomes de carbone de la molécule. φ_r et φ_s sont des

polynômes en y^2 de degré n-1, qui ont les mêmes valeurs numériques pour les n valeurs de la variable. Il en résulte que les deux polynômes F_r et F_s sont les mêmes ce qui entraîne l'égalité $F'_r = F'_s$. Il en résulte $\lambda_{t,r} = \lambda_{t,s}$ quel que soit l'atome t.



II. Exemple. Cas du naphtalène (*fig.*, *c*). — Le cas très fréquent des hydrocarbures présentant des éléments de symétrie, illustre nettement la différence de nature des composantes de la polarisabilité. L'ensemble des indices des atomes du naphtalène comprend les trois sous-ensembles correspondant aux trois catégories de ces atomes, soit

$$A=\{1, 4, 7, 10\}, \quad B=\{2, 3, 8, 9\} \quad \text{et} \quad C=\{5, 6\},$$

$\lambda_{r,s}$ dépend uniquement des sous-ensembles contenant les indices r et s. Aux n ! couples r, s correspondent $6\lambda_{r,s}$, soient

$$\lambda_{AA}, \ \lambda_{BB}, \ \lambda_{CC}, \ \lambda_{AB}, \ \lambda_{AC} \ \text{et} \ \lambda_{BC},$$

$$\lambda_{r,s}=\lambda_{AA} \quad \text{si} \quad r\in A \quad \text{et} \quad s\in A,$$

$$\lambda_{r,s}=\lambda_{AB} \quad \text{si l'un des indices} \in A, \quad \text{l'autre} \in B.$$

Le tableau I présente quelques $\lambda_{r,s}$ ainsi que leurs composantes suivant les cinq niveaux d'énergie occupés de la molécule.

Tableau I

	λ_{AA}	λ_{BB}	λ_{AC}	$\sigma_{1,4}$	$\sigma_{1,5}$	$\sigma_{2,3}$
$y_\alpha = -2{,}302\,8$......	0,184 8	0,128 45	0,294 0	0,223 09	−0,373	−0,079 4
$y_\beta = -1{,}618$......	0,203 3	0,384 24	0,069 2	−0,404 9	−0,069 2	−0,431 3
$y_\gamma = -1{,}302\,8$......	0,101 46	0,026 606	0,202 8	0,196 75	−0,117 7	0,007
$y_\delta = -1$...........	0	−0,018 52	0	0	0	−0,333 3
$y_\varepsilon = -0{,}618$.......	−0,046 69	−0,115 843	−0,180 9	−0,152 14	0,180 9	0,319 1
	0,442 87	0,404 93	0,385 1	−0,583 4	−0,379	−0,517 9

Remarque. — En ce qui concerne les autopolarisabilités, on remarquera que $\sigma_{r,r}=0$ et on a $\pi_{r,r}=\lambda_{r,r}$.

Dans le cas du naphtalène λ_{AA}, $\lambda_{B,B}$ et $\lambda_{C,C}$ sont les autopolarisabilités des différents atomes de la molécule.

Exemple de calcul de polarisabilités (*voir* tableau I) :

$$\pi_{1,1}=\lambda_{AA}=0{,}442\,9$$

sa composante suivant

$$y_\alpha = 0{,}1848, \qquad \pi_{1,4} = \lambda_{AA} + \sigma_{1,4} = 0{,}4429 - 0{,}5834 = -0{,}1405,$$

sa composante suivant

$$y_\alpha = 0{,}1848 - 0{,}2231 = -0{,}0383,$$

$$\pi_{1,5} = \lambda_{AC} + \sigma_{1,5} = 0{,}3851 - 0{,}379 = 0{,}0061,$$

sa composante suivant

$$y_\alpha = 0{,}294 - 0{,}373 = -0{,}079.$$

TABLEAU II

Naphtalène (fig., *c*)

r, s	$\sigma_{r,s}$	Indice $p_{r,s}$ de liaison	r, s	$\sigma_{r,s}$	Indice $p_{r,s}$ de liaison
1,2	−0,635 9	0,724 6	2,5	−0,412 3	–
1,4	−0,583 4	–	5,6	−0,411 7	0,518 2
2,3	−0,517 9	0,603 2	1,3 } 2,8 }	−0,404 8	–
1,10 } 1,6 }	−0,467 3	0,554 7	1,5	−0,379	–
1,8	−0,454 8	–	2,6	−0,356 5	–
2,9	−0,436 7	–			
1,7 } 1,9 }	−0,416 05	–			

TABLEAU III

Phénanthrène (fig., *d*)

r, s	$\sigma_{r,s}$	$p_{r,s}$	r, s	$\sigma_{r,s}$	$p_{r,s}$
1,8	−0,712 1	0,774 6	3,4	−0,494 9	0,589 9
6,7	−0,611 8	0,706 8	2,7	−0,48	0,575 1
4,5	−0,606 6	0,701 6	1,2	−0,443 4	0,505 9
5,6	−0,527 8	0,622 8	3,10	−0,398 1	0,460 6

Le tableau II présente l'ensemble des $\sigma_{r,s}$ du naphtalène, et pour les liaisons effectives les indices de liaison $p_{r,s}$. On remarque :

(1) les deux grandeurs se classent dans le même ordre;

(2) le tableau met en évidence des égalités curieuses :

$$\sigma_{1,6} = \sigma_{1,10}, \qquad \sigma_{1,7} = \sigma_{1,9} \qquad \text{et} \qquad \sigma_{1,3} = \sigma_{2,8};$$

(3) le tableau III compare les deux mêmes grandeurs dans le cas du phénanthrène (*fig.*, *d*).

III. ACTIVITÉ POLARISANTE DE L'ATOME D'INDICE r DANS LA MOLÉCULE. — C'est la grandeur

$$A_r = \sum_s \lambda_{r,s} = -\sum_s \sigma_{r,s}.$$

TABLEAU IV

Molécule	Indice r de l'atome	A_r	Valence libre
Butadiène	1	2,236	0,838
	2	1,789	0,391
Hexatriène	1	3,507	0,961
	3	2,787	0,464
	2	2,646	0,377
Naphtalène	1	4,26	0,452
	2	4,08	0,404
	5	3,64	0,104
Phénanthrène	1	5,851 9	0,451 6
	7	5,818 1	0,450 2
	4	5,761 6	0,440 6
	5	5,616 8	0,407 7
	6	5,573 2	0,402 5
	3	5,187 4	0,139
	2	5,063 5	0,108 8

Le calcul conduit à la relation

$$A_r = -2 \sum_{\mu} \frac{F'_r(y_\mu)}{F'(y_\mu)}. \tag{3}$$

Le tableau IV présente l'ensemble des A_r ainsi que les valences libres des atomes des molécules de butadiène (*fig., a*), d'hexatriène (*fig., b*), de naphtalène (*fig., c*) et de phénanthrène (*fig., d*).

On constate que les deux grandeurs se classent dans le même ordre.

(*) Séance du 6 mars 1978.

(1) E. HUECKEL, *Grundzüge der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen*, Berlin, 1938.

(2) I. SAMUEL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1464.

Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,
23, *rue du Maroc*, 75019 *Paris*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La Septorine, nouvelle pyrazine substituée, isolée du milieu de culture de* Septoria nodorum *Berk champignon phytopathogène.* Note (*) de **Michel Devys, Jean-François Bousquet, Albert Kollmann** et **Michel Barbier,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La structure partielle **1** dans laquelle la position des substituants R1 et R2 n'a pu être précisée, est proposée pour la Septorine.

The partial structure **1** *in which the position of substituents* R1 *and* R2 *has not yet been determined, is proposed for Septorine, a new pyrazine isolated from the culture medium of the phytopathogen Fungus* Septoria nodorum *Berk.*

Nous avons entrepris depuis quelques années l'étude des phytotoxines produites en culture par le Champignon *Septoria nodorum* Berk, responsable de la septoriose du Blé. La melléine (ochracine), puissant inhibiteur de la germination et de la croissance, est synthétisée de façon constante par ce parasite [(1), (2)]. Dans le présent travail, les propriétés d'une nouvelle substance isolée du milieu de culture de ce Champignon, pour laquelle nous proposons le nom de *Septorine*, sont décrites. La structure pyrazinique **1** est avancée, mais il n'a pas été possible de choisir entre **1** *a* et **1** *b*. Les propriétés biologiques de ce produit sont à l'étude (3).

La Septorine est extraite du milieu de culture [(1), (3)] par l'acétate d'éthyle, puis isolée par chromatographie sur colonne d'acide silicique en éluant par un gradient de méthanol dans le chloroforme. On contrôle par la chromatographie sur couche mince de SiO_2; la Septorine a un R_f de 0,39 en développant par le mélange chloroforme-acétate d'éthyle 3 : 1 (visualisation en lumière ultraviolette). On obtient une substance amorphe, de couleur jaune, insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, soluble dans l'acétate d'éthyle, le méthanol, la pyridine et le diméthylsulfoxyde, $(\alpha)_D^{20°} = +19°$ (méthanol).

La spectrométrie de masse en haute résolution conduit à la formule brute $C_{16}H_{18}N_2O_4$ (tr. : 302,1264; calc. : 302,1266). On observe un ion situé à *m/e* 121,0292 attribuable à un substituant hydroxybenzoyle $C_7H_5O_2$ (pic de base; calc. : 121,0289). Un *diacétate*, également amorphe, est préparé par action de l'anhydride acétique en présence de pyridine, une nuit à 20°C. En haute résolution, ce diacétate fournit un ion moléculaire à *m/e* 386,1474 correspondant à $C_{20}H_{22}N_2O_6$ (calc. : 386,1477). Le pic de base du spectre, dû au substituant hydroxybenzoyle, est déplacé à 163,0395 (calc. : pour $-CO-C_6H_4OCOCH_3$: 163,0395).

La comparaison du spectre ultraviolet (méthanol) avec celui précédemment publié pour le flavacol [isolé de *Aspergillus flavus* (4)] est favorable à l'existence du cycle pyrazinique qui absorbe vers 230 et 330 nm et les ε indiquent la conjugaison avec le substituant hydroxybenzoyle : λ_{max} nm (méthanol) 220, $3,6 \cdot 10^4$; 295, $3 \cdot 10^4$; 330 $2,4 \cdot 10^4$. En plus de l'absorption attendue en infrarouge (KBr) pour les fonctions OH, les groupes CH_2 et CH_3 et le cycle benzénique, on note une bande attribuable au CO conjugué à 1 650 cm^{-1} et la position de cette absorption pourrait être en faveur d'une chélation avec l'hydroxyle du cycle pyrazinique (structure **1** *b*).

Le spectre ^1H-RMN (C_5D_5N) permet de situer 16 protons de la molécule : $3,95 \cdot 10^{-6}$, s, 3 H (OCH_3), $3,48 \cdot 10^{-6}$, q, 1 H ($CH_2-\underline{CH}-CH_3$), 1,7 et $2 \cdot 10^{-6}$, 2 quintuplets, 2 H, ($CH_3-\underline{CH_2}-CH$), $0,96 \cdot 10^{-6}$, t, 3 H ($\underline{CH_3}-CH_2$), $1,40 \cdot 10^{-6}$, d, 3 H ($\underline{CH_3}-CH$); les

4 protons aromatiques donnent deux doublets à 7,4 et 8,1 . 10^{-6}. Ces résultats mettent en évidence l'existence d'une chaîne méthyl-1 propyle et sont en accord avec une substitution symétrique du cycle benzénique (para-hydroxybenzoyle).

Septorine **1**.
a. $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$; *b*. $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$.

Il est probable que la Septorine soit issue de la condensation de deux amino-acides, la tyrosine et l'isoleucine, formant une dicéto-pipérazine intermédiaire. Par suite des faibles quantités de substance obtenues, il n'est pas encore possible de déterminer les positions des fonctions OCH_3 et OH sur le cycle pyrazinique. La stéréochimie de la chaîne provenant de l'isoleucine ne peut être précisée; cependant, le pouvoir rotatoire positif permet de supposer que cette substance se rattache à d'autres molécules de ce groupe, dérivant également de l'isoleucine [(5), (6), (7)].

Si certains de ces produits ont montré des propriétés antibiotiques [acides aspergilliques (6), (7) et (8), albonoursine (9)], la Septorine n'inhibe pas la croissance de *Bacillus subtilis* ATTCC 6633 à la concentration de 0,2 mg/ml (10).

(*) Séance du 27 février 1978.
(1) J. F. BOUSQUET et M. SKAJENNIKOFF, *Phytopathol. Z.*, 80, 1974, p. 355-360.
(2) M. DEVYS, J. F. BOUSQUET, M. SKAJENNIKOFF et M. BARBIER, *Phytopathol. Z.*, 81, 1974, p. 92-94.
(3) J. F. BOUSQUET (en préparation).
(4) G. DUNN, G. T. NEWBOLD et F. S. SPRING, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2586-2587.
(5) J. C. MCDONALD, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 1977-1981.
(6) T. UENO, A. NISHIMURA et F. YOSHIZAKO, *Agr. Biol. Chem. Jap.*, 41, 1977, p. 901-902.
(7) M. W. MILLER, *Pfizer Hanbook of Microbial Metabolites*, McGraw Hill, New York, 1961, p. 496-501.
(8) J. D. DUTCHER, *J. Biol. Chem.*, 171, 1947, p. 321-339 et 341-353.
(9) A. S. KHOLKHOV et G. B. LOKSHIN, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1881-1885.
(10) Essai réalisé par Mme N. M. Abdallah.

M. D. et M. B. : *Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S.*, 91190 *Gif-sur-Yvette*;

J. F. B. et A. K. : *Station centrale de Pathologie végétale, I.N.R.A.*, 78000 *Versailles*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'alcool propargylique sur quelques phosphites trisubstitués.* Note (*) de **Pierre Chabrier, Nguyen Hoang Phuong, Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre-Étienne Chabrier,** présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs étudient l'action de l'alcool propargylique sur le phosphite de triméthyle et sur le phosphite de triéthyle en vue d'obtenir des phosphonates acétyléniques.

Ils montrent que l'action de cet alcool diffère selon le phosphite considéré et selon les conditions opératoires. Ils décrivent une nouvelle méthode d'accès aux cétophosphonates et aux dérivés de l'acide propynyl phosphonique.

The authors study the action of propargylic alcohol on trimethyl phosphite and triethyl phosphite to obtain acetylenic phosphonates.

They show the action of this alcohol is different according to phosphite considered and according to experimental conditions. They describe a new method of access to ceto phosphonates and to derivates from propargylic phosphonic acid.

Les phosphites trialcoylés (I) traités par les alcools ou les phénols conduisent à des réactions de transestérifications partielles ou totales selon la nature des réactifs et les conditions opératoires.

A. P. Boiselle et N. A. Merhnardt ([1]) ont montré que les phosphites trisubstitués possédant un reste propargyle (II) se réarrangent facilement en donnant un phosphonate (III) selon un mécanisme du type de la transposition de Claisen :

$$\underset{\text{(I)}}{(RO)_3P} \qquad \underset{\text{(II)}}{(RO)_2POCH_2C\equiv CH} \rightarrow \underset{\text{(III)}}{(RO)_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}CH=C=CH_2}$$

Nos recherches nous conduisant à préparer des phosphonates du type (III), nous avons recherché une méthode d'accès à ces composés et, en premier lieu, étudié l'action de l'alcool propargylique sur quelques phosphites trisubstitués dans différentes conditions opératoires et en présence d'amines primaires, secondaires et tertiaires.

ACTION DE L'ALCOOL PROPARGYLIQUE SUR LE PHOSPHITE DE TRIÉTHYLE. — L'action de l'alcool propargylique (1 mol) sur le phosphite de triéthyle (2 mol) vers 130° conduit au diphosphate (IV) décrit par Peiffer et coll. ([2]) qui l'obtinrent par action du bromure de propargyle sur le phosphite de triéthyle. Si cette même réaction est effectuée en présence de quantités catalytiques de sodium ou d'amines tertiaires, on obtient les deux phosphonates (V) et (VI).

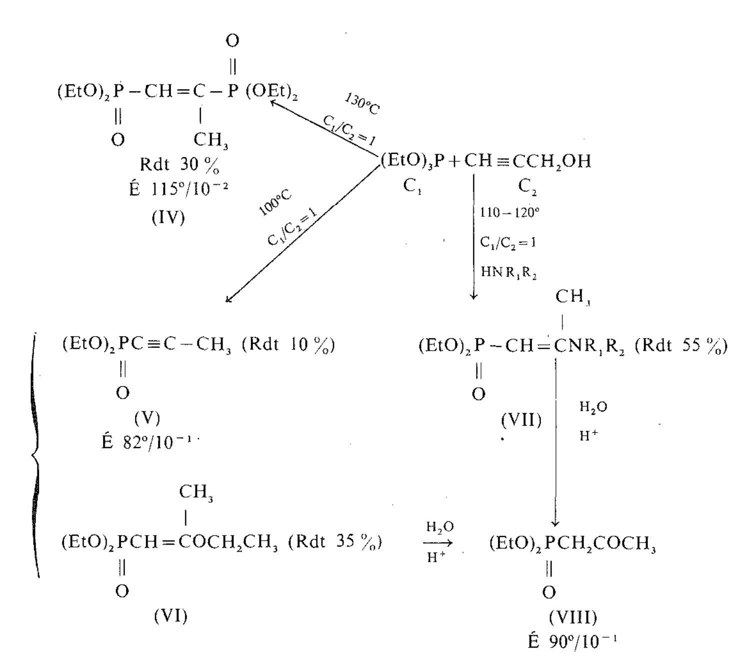
Enfin, si l'on opère en présence d'une amine primaire ou secondaire en quantités équimoléculaires, on obtient l'énamine (VII) qui s'hydrolyse facilement en milieu acide pour conduire au β cétophosphonate (VIII) ([3]).

Le tableau I présente ces diverses transformations.

L'action de l'alcool propargylique sur le phosphite de triméthyle en présence d'amines se présente différemment.

Si l'on fait réagir en quantités sensiblement équimoléculaires l'alcool propargylique et le phosphite de triméthyle vers 70-80°C en présence d'une amine primaire ou secondaire durant trois jours, on obtient un mélange constitué par les énamines (IX) et (X) en proportion

TABLEAU I



variable selon la nature de l'amine engagée. Ainsi, s'il s'agit de la diéthylamine (IX) = 32 %, (X) = 34 %, s'il s'agit de la diisopropylamine (IX) = 40 %, (X) = 25 %.

Si l'on prolonge le chauffage à 70-80° durant 1 semaine, on obtient uniquement le sel interne (X) avec un rendement d'environ 70 %. Ce sel peu stable en milieu aqueux se transforme en cétophosphonate (XI) :

$$(CH_3O)_2P(=O)CH{=}C(CH_3)NR_1R_2 \quad \text{(IX)}$$

$$CH_3OP(=O)(O^-)CH{=}C(CH_3){-}{}^+NR_1R_2(CH_3) \quad \text{(X)}$$

$$CH_3OP(=O)(O^-)CH_2COCH_3 \quad \text{(XI)}$$

Traité dans les mêmes conditions, le phosphite de triéthyle conduit uniquement à l'énamine (VII) avec un rendement de 45 %.

Composés préparés (tableau II).

L'identification des composés nouveaux a été faite par RMN et l'analyse élémentaire.

Une réaction intéressante s'observe lorsqu'on remplace l'amine primaire ou secondaire par une amine tertiaire et tout particulièrement par la triméthylamine.

Si l'on fait réagir durant quelques heures dans l'acétonitrile en autoclave vers 80°C des parties sensiblement équimoléculaires de phosphite de triméthyle, d'alcool propargylique et de triméthylamine, on obtient après refroidissement un abondant précipité constitué par le O-méthyl-propynylphosphonate de tétraméthylammonium (XII), Rdt 80 %.

TABLEAU II

(VII)	$(EtO)_2P(O){-}CH{=}C(\overset{(1)}{CH_3})\overset{(2)}{N(CH_2CH_3)_2}$	Huile ([a])	(1) $2,25.10^{-6}$, (d), 2 Hz (2) $3,32.10^{-6}$, (q), 9 Hz
(IX)	$\overset{(3)}{(CH_3O)_2}P(O)CH{=}C(\overset{(1)}{CH_3})\overset{(2)}{N(CH_2CH_3)_2}$	Huile ([a])	(1) *idem* à (VII) (2) (3) $3,73.10^{-6}$ (d) 12 Hz
(XI)	$\overset{(1)}{CH_3O}{-}P(O)(\overset{(2)}{CH_2}C(O)\overset{(3)}{CH_3})(O^-Na^+)$	Solide	(1) $3,68.10^{-6}$ (d) 11,3 Hz (2) $3,15.10^{-6}$ (d) 22,6 Hz (3) $2,35.10^{-6}$ (s)
(XII)	$\overset{(1)}{CH_3}{-}C{\equiv}C{-}P(O)(\overset{(2)}{OCH_3})(O^-\overset{+}{N}Me_4)$	F 180°	(1) $1,95.10^{-6}$ (d) 4 Hz (2) $3,58.10^{-6}$ (d) 12 Hz

([a]) Les énamines phosphonates sont purifiés par chromatographie sur colonne : gel de silice; solvant : hexane-acétone 1/1 (V/V).

$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}P(O)(OCH_3)(O{-}\overset{+}{N}(CH_3)_4)$$

(XII)

Cette étude nous a permis d'aboutir aux matières premières nécessaires à la poursuite de nos travaux.

(*) Séance du 13 mars 1978.

([1]) A. P. Boiselle et N. A. Meihnardt, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1828.
([2]) G. Peiffer, J. P. Bianchini, J. Llinas et J. C. Traynard, *Ann. Fac. Sc. Marseille*, 43 A, 1970, p. 109.
([3]) G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1345.

Laboratoire de Chimie organique du Phosphore,
Centre Marcel-Delépine, C.N.R.S.-D.R.M.E., 45045 *Orléans Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les synthèses de l'hexaalcoxy-triphénylène, de nouvelles mésophases.* Note (*) de **Tinh Nguyen Huu, Jean-Claude Dubois, Jacques Malthete** et **Christian Destrade,** transmise par M. Adolphe Pacault.

On propose deux méthodes de synthèse de molécules plates en forme de disque. Ce sont des hexa-alcoxy-triphénylène dont on attend des propriétés mésomorphes nouvelles.

We propose two methods for the synthesis of flat disc-like molecules. These are hexaalcoxy-triphenylene from which new mesomorphic properties can be expected.

Jusqu'à présent les mésophases connues étaient constituées soit de molécules longues (nématiques-smectiques), soit de molécules globulaires (cristaux plastiques). Il serait intéressant, comme il fut évoqué au cours de conversations ([1]), de synthétiser d'autres types de molécules poly-aromatiques, par exemple, possédant un motif central rigide plus large que celui présenté tout récemment ([2]).

Nous avons pour la première fois synthétisé des molécules poly-aromatiques condensées en forme de disque porteuses de longues chaînes. Les exemples décrits sont les hexaalcoxy-triphénylènes avec $R = C_nH_{2n+1}$:

OR OR RO RO OR OR (I)

Les molécules sont synthétisées soit à partir du dialcoxy-benzène soit du bromo-iodo dialcoxy-benzène.

RO I RO Br $\xrightarrow{\text{Li}}$ (I)

(a)

Première méthode. — Elle consiste à condenser le dérivé (*a*) en présence de lithium par le procédé décrit ([3]) pour fabriquer le triphénylène; (*a*) est obtenu à partir de l'amine, laquelle est préparée suivant le protocole décrit par ailleurs ([4]).

RO NH_2 RO Br

DEUXIÈME MÉTHODE. – Le dialcoxy-benzène est trimérisé en présence de *p*-chloranile dans l'acide sulfurique à 70 % en adaptant un procédé ([5]) utilisé pour fabriquer l'hexaméthoxy-triphénylène :

RO, RO (benzène) ⟶ (I)

Ces nouvelles molécules sont mésomorphes et leurs propriétés spécifiques sont en cours d'étude.

(*) Séance du 20 mars 1978

([1]) P. G. DE GENNES et J. BILLARD, Communication privée.
([2]) S. CHANDRASEKHAR, B. K. SADASHIVA et K. A. SURESH, *Pramana*, 9, n° 5, 1977, p. 471.
([3]) *Organic Synthesis*, 40, p. 105.
([4]) G. H. HUGHES et F. LIONS, *J. Proc. Roy. Soc. N.S.W.*, 71, 1938, p. 103.
([5]) I. M. MATHESON, O. C. MUSGRAVE et J. WEBSTER, *Chem. Commun.*, 1965, p. 278.

N. H. T et J. C. D. : *Laboratoire central de Recherches Thomson-C.S.F., Domaine de Corbeville,* 91401 *Orsay;*

J. M. : *Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France,* 75231 *Paris Cedex* 05;

N. H. T. et Ch. D. : *Centre de Recherche Paul-Pascal, Domaine universitaire,* 33405 *Talence Cedex.*

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 286

MARS-AVRIL 1978

SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

I. - PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE
CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
CHIMIE BIOLOGIQUE

Chimie physique

Chimie physique organique

Pages

Cinétique chimique

Catalyse

Électrochimie

Chimie végétale

Chimie biologique analytique

Biochimie analytique

Chimie appliquée

II. — AUTEURS

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Acidités et étude de quelques sels métalliques de l'acide barbiturique*. Note (*) de **Albert Delannoy, Jacques Nicole** et **Jean Hennion,** présentée par M. Gaston Charlot.

L'acide barbiturique présente deux acidités de forces très différentes; la première faible, voisine de celle de l'acide benzoïque, la seconde très faible. La potentiométrie, la spectrophotométrie ultraviolette et la conductimétrie sont utilisées pour la détermination de la première acidité; la seconde est obtenue uniquement par spectrophotométrie.

Avec les bases alcalines, nous n'avons obtenu que les barbiturates monoalcalins anhydres.

Avec les ions divalents (Cu^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+}), les dibarbiturates simples précipitent plus ou moins rapidement. Leurs produits de solubilité ont été déterminés par potentiométrie lors de l'addition d'acide nitrique. La thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et la spectrophotométrie infrarouge ont permis de compléter l'étude de leurs propriétés.

Barbituric acid shows two acidities of very different strength, the first which is weak is near to that of benzoic acid, the second is very weak.

Conductometry, ultraviolet spectrophotometry and potentiometry, were used to determine the first acidity constant, the second constant is determined only by spectrophotometry.

With alkalies, we only obtained anhydrous monoalkaline barbiturates. With bivalent ions (Cu^{2+}, Co^{2+} *and* Ni^{2+}) *simple salts precipitated more or less slowly.*

Their solubilities were determined potentiometrically by the addition of nitric acid.

Thermogravimetry, differential thermal analysis and infrared spectrophotometry completed the study of their properties.

L'acide barbiturique ($C_4H_4N_2O_3$), trihydroxy-2.4.6 pyrimidine, ne présente pas, comme ses dérivés dialkylés substitués en position 5, de propriétés hypnotiques remarquables. Il n'a donc fait, jusqu'à présent, l'objet d'aucune étude suivie; seuls quelques travaux ponctuels sont recensés dans la littérature [(1) à (5)]. De ce fait, nous avons entrepris une étude systématique de l'action de cet acide sur des cations métalliques monovalents (Na^+ et NH_4^+) et divalents (Cu^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+}).

I. ACIDE BARBITURIQUE. — Solide blanc peu soluble dans l'eau et les alcools, il est thermiquement stable jusqu'à 260°C, puis se dégrade en deux étapes (265-330 et 420-760°C). Son spectre infrarouge possède de nombreuses bandes entre 4 000 et 600 cm^{-1}, caractéristiques des liaisons O—H, N—H, C=O et du groupement $\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}$.

La connaissance des constantes d'acidité de l'acide barbiturique étant nécessaire pour la suite de l'étude, nous les avons déterminées à deux forces ioniques (10^{-1} et 5.10^{-1}). Les résultats antérieurs (1) et (2) montrent que les deux acidités sont nettement séparées l'une de l'autre et que les constantes peuvent être calculées individuellement dans des domaines de pH différents.

En solution, l'acide se dissocie suivant les réactions

$$(K_1) \qquad C_4H_4N_2O_3 \rightleftarrows H^+ + C_4H_3N_2O_3^-,$$

$$(K_2) \qquad C_4H_3N_2O_3^- \rightleftarrows H^+ + C_4H_2N_2O_3^{2-}.$$

La détermination de la constante K_1 se fait par potentiométrie et par spectrophotométrie ultraviolette. La constante K_2 est évaluée par spectrophotométrie ultraviolette. Dans les deux cas, la température est maintenue à 25°C.

Dans le domaine de pH compris entre 4 et 10, l'acide barbiturique se conduit comme un monoacide faible. Après étalonnage des électrodes aux forces ioniques 10^{-1} et $5 . 10^{-1}$, milieu $NaNO_3$, le traitement mathématique des courbes de neutralisation par la soude conduit à la valeur de la constante mixte K_1^M :

$$I = 10^{-1}, \quad K_1^M = 1{,}23 \pm 0{,}01 . 10^{-4},$$

$$I = 10^{-5}, \quad K_1^M = 1{,}40 \pm 0{,}01 . 10^{-4}.$$

L'acide barbiturique ne présente aucune absorption caractéristique dans l'ultraviolet, mais l'ion barbiturate $C_4H_3N_2O_3^-$ possède un maximum d'absorption à 257 nm. Le faisceau des spectres d'absorption entre pH 1,09 et 6,85 laisse apparaître un point isobestique à 220 nm. Pour la force ionique 10^{-1}, milieu KCl, nous obtenons : $pK_1^M = 3{,}92 \pm 0{,}01$.

La deuxième acidité est très faible et n'est pas visible sur les courbes de neutralisation. Dans le domaine de pH compris entre 10 et 14 apparaît l'espèce $C_4H_2N_2O_3^{2-}$ qui, en ultraviolet, est moins absorbante que la précédente. Étant donné l'impossibilité de mesurer rigoureusement le pH des solutions très basiques, nous n'obtenons qu'une évaluation de la valeur de la constante K_2^M. A la force ionique 10^{-1}, milieu KCl, nous avons : $pK_2^M = 12{,}1 \pm 0{,}1$.

La mesure de conductances de solutions d'acide barbiturique permet de déterminer la valeur de la constante thermodynamique de la première acidité avec une très grande précision. La valeur moyenne obtenue par plusieurs méthodes de calcul [6] est : $K_1^T = 9{,}22 \pm 0{,}02 . 10^{-5}$. Cette valeur est en concordance avec celle déterminée par extrapolation en potentiométrie et en spectrophotométrie.

II. Sels monovalents. — La courbe conductimétrique de neutralisation de l'acide barbiturique par la soude ou l'ammoniaque ne laisse apparaître qu'un seul point singulier pour le rapport OH^-/acide égal à 1. Il n'est donc pas possible de préparer quantitativement les sels supérieurs en solution aqueuse, et notre étude se limite aux sels monosodique et monoammonique.

Ces barbiturates se préparent facilement par addition progressive de base en léger défaut à une solution aqueuse d'acide barbiturique. Le sel de sodium est précipité par l'alcool éthylique, celui d'ammonium par simple cristallisation à basse température.

Ce sont des solides blancs anhydres, moyennement solubles dans l'eau.

Le composé sodique se décompose thermiquement entre 400 et 600°C en Na_2CO_3, puis ultérieurement en Na_2O. Le composé ammonique se décompose en deux étapes, départ de NH_3 entre 250 et 350°C, puis deuxième étape entre 400 et 720°C.

Le spectre infrarouge des sels est très semblable à celui de l'acide.

III. Sels divalents. — Certains auteurs utilisent le cuivre [3], le cobalt [4] ou le nickel [5] comme agent précipitant des dérivés barbituriques en présence d'amines. Aucune étude ne porte sur l'action de ces cations métalliques sur l'acide barbiturique en solution aqueuse.

L'étude conductimétrique de l'interaction entre des solutions de cations et de barbiturate alcalin montre la formation d'un seul composé dans le rapport un métal pour deux barbiturates, avec précipitation uniquement pour Cu^{2+} et Co^{2+}.

Le bilan analytique du cuivre et du cobalt dans les précipités et les filtrats confirme l'existence des dibarbiturates $M(C_4H_3N_2O_3)_2, x\,H_2O$.

La neutralisation par la soude de mélanges métal-acide barbiturique est suivie par potentiométrie. Toutes les courbes présentent une allure identique à celle de la neutralisation de l'acide barbiturique seul pour les rapports molaires OH^-/acide inférieurs à 1 et un palier de précipitation pour les rapports supérieurs à 1 dans le cas du cuivre et du cobalt entre pH 6 et 7. Lorsque le cuivre et le cobalt sont en excès, ils précipitent sous forme d'hydroxyde dans le même domaine de pH. Pour le nickel, la précipitation d'hydroxyde se fait vers pH 8.

Les sels sont préparés par précipitation directe dans l'eau en faisant réagir une solution d'ions métalliques sur une solution de barbiturate monoalcalin, en excès pour éviter la coprécipitation de l'hydroxyde. Le temps de réaction croît en passant du cuivre au cobalt puis au nickel (de quelques heures à quelques jours à 25°C). Le barbiturate d'ammonium ne peut être employé pour le cuivre, car le dibarbiturate de cuivre est très soluble dans des solutions ammoniacales. Le sel de cuivre, de teinte verte, cristallise avec trois molécules d'eau, le sel de cobalt est rose et contient trois molécules d'eau de cristallisation et le sel de nickel qui est vert possède quatre molécules d'eau de cristallisation.

Le produit de solubilité $K_s = \{M^{2+}\}\{C_4H_3N_2O_3^-\}^2$ est déterminé à 25°C en suivant potentiométriquement la redissolution du précipité par l'acide nitrique à force ionique 5.10^{-1} en milieu $NaNO_3$:

$$Cu^{2+} \rightarrow 1{,}5.10^{-7} < K_s < 1{,}6.10^{-7},$$

$$Co^{2+} \rightarrow 5{,}5.10^{-6} < K_s < 5{,}7.10^{-6},$$

$$Ni^{2+} \rightarrow 3{,}85.10^{-6} < K_s < 4{,}05.10^{-6}.$$

Par décomposition thermique, les trois sels donnent comme résidu final l'oxyde métallique correspondant.

La dibarbiturate de cuivre perd ses trois molécules d'eau en deux étapes entre 150 et 210°C, puis se décompose lentement entre 240 et 600°C.

La déshydratation du dibarbiturate de cobalt se fait en trois étapes, perte de deux molécules d'eau entre 30 et 90°C, départ de la troisième molécule au-dessus de 210°C, suivi de la décomposition jusque 590°C.

Le départ des quatre molécules d'eau du dibarbiturate de nickel se fait en deux étapes entre 70 et 220°C, la décomposition ayant lieu entre 350 et 600°C.

Les trois composés ont des spectres infrarouge différents l'un de l'autre, mais les spectres du dibarbiturate de cuivre et du dibarbiturate de nickel sont assez semblables entre eux.

Le spectre infrarouge du sel de cuivre comporte moins de bandes que celui des barbiturates alcalins et celles qui existent sont mal définies. Nous retrouvons cependant les bandes les plus caractéristiques de l'acide barbiturique.

Le dibarbiturate de cobalt a un spectre qui possède de nombreuses bandes bien définies avec toutes les bandes caractéristiques de l'ion barbiturate.

En conclusion, il apparaît que l'acide barbiturique ne présente pas de propriétés complexantes vis-à-vis des ions métalliques, ce qui peut expliquer le peu de travaux le concernant. Seule, l'introduction de divers groupements en position 5 peut lui conférer de telles propriétés.

(*) Séance du 27 février 1978.

(1) BIGGS, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2485.
(2) NASANEN et HEIKKILA, *Suomen Kemistilehti*, 32 B, 1959, p. 163.
(3) IOANID et ARMASESCU, *Pharm. Deltion Epistemonike Ekdosis*, 4, (3-4), 1964, p. 73.
(4) MARTINEZ DEL PILAR CASTRO GARCIA, *Acta Cientifica Compostelana*, 1, 1968, p. 37.
(5) RAPAPORT, *Aptechnoe Delo*, 6, (1), 1957, p. 17.
(6) VANDEWALLE et NICOLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 593.

A. D. et J. N. : *Laboratoire de Chimie analytique, E.N.S.C.L.*, B. P. n° 40, 59650 *Villeneuve-d'Ascq*;

J. H. : *Groupe d'Études appliquées, U.E.R. de Chimie, Université des Sciences et Techniques de Lille*, B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction entre le chloroformiate d'éthyle et les acétoxy-4 alcyne-2 ylamines tertiaires complexes.* Note (*) de **Hussein Al Saadi, Guy Ricart** et **Daniel Couturier**, présentée par M. Henri Normant.

Une série d'amines acétyléniques tertiaires est étudiée afin de préciser la mobilité relative des différents substituants de l'atome d'azote lors du clivage avec le chlorocarbonate d'éthyle; l'ordre préférentiel s'établit comme

$$PhCH_2-N > \overline{(CH_2)_3CH_2-N} > CH_3-N > -C\equiv C-CH_2-N > C_2H_5-N \gg \overline{(CH_2)_4CH_2-N}.$$

Cette réaction offre un certain intérêt du point de vue préparatif, spécialement dans la préparation de chlorures et d'amines secondaires acétyléniques fonctionnalisés à partir d'amines acétyléniques tertiaires complexes.

Several acetylenic tertiary amines were examined in order to observe the relative lability of the various N-*substituents in respect to cleavage by ethyl carbonochloridate in refluxing benzene; the tendency to cause* R – N *cleavage was*

$$PhCH_2-N > \overline{(CH_2)_3CH_2-N} > CH_3-N > -C\equiv C-CH_2-N > CH_3CH_2-N \gg \overline{(CH_2)_4CH_2-N}.$$

This carbonochloridate cleavage appears to be an interesting route to the functional acetylenic chlorides and secondary amines from acetylenic tertiary amines.

La méthode utilisant les chloroformiates pour couper la liaison C – N d'amines tertiaires variées est largement décrite dans la littérature ([1]); son champ d'application principal est le passage à l'amine secondaire *via* le carbamate; elle est aussi employée pour former les chlorures allyliques à partir d'amines tertiaires allyliques ([1f]).

Nous avons élargi le domaine d'application de cette réaction d'une part, à la transformation de la fonction amine tertiaire propargylique en fonction chlorure propargylique et d'autre part, à la synthèse d'hydroxy-4 alcyne-2 ylamine secondaire. Une série d'expériences a été effectuée afin d'établir la sélectivité de cette réaction en fonction des N-substituants; en associant nos résultats avec ceux de Kametani et coll. ([1e]), Gouin et coll. ([1f]) nous proposons pour les différents systèmes étudiés le classement dans l'ordre décroissant de l'aptitude à la rupture C – N :

$$PhCH_2-N > \overline{(CH_2)_3CH_2-N} > -C=C-CH_2-N > CH_3-N$$
$$> -C\equiv C-CH_2-N > CH_3CH_2-N \gg \overline{(CH_2)_4CH_2-N}.$$

Il est vraisemblable que des facteurs thermodynamiques liés au cycle interviennent lors du clivage des hétérocycles azotés à trois ou cinq chaînons.

Étude de la réactivité du chlorocarbonate d'éthyle avec les amines propargyliques complexes.

(*a*) PRÉPARATION DES DIALKYLAMINOESTERS ACÉTYLÉNIQUES-1,4 **III**. — La substitution nucléophile du brome, du bromure de propargyle par les dialkylamines au sein de l'éther à froid conduit aux dialcoylamino-1 propynes-2 **I** ([2]); pour préparer la propynyl-1 aziridine $\mathbf{I_4}$, nous utilisons une variante de la méthode d'obtention de l'allyl-1 aziridine ([3]) : le rendement de la réaction du chlorure de propargyle avec l'éthylènimine en solution dans le nitrobenzène en présence de soude concassée est de l'ordre de 80 %. La condensation d'aldéhydes et de cétones aliphatiques ou aromatiques avec les magnésiens (préparés par échange avec le bromure d'éthylmagnésium) ([4]) ou les lithiens (échange à partir du méthyllithium) des N-dialkylpropargylamines **I** permet l'accès aux dialkylaminoalcools acétyléniques **II** à fonction alcool et amine propargyliques (tableau); la littérature

TABLEAU

Aminoalcools acétyléniques **II** : *rendement* (%)

Méthode	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*j*
(A)............	76	81	74	–	–	–	76	73	90	faible
(B)............	–	–	–	–	73	–	–	48	–	–
(C)............	–	–	–	68	84	66	–	–	33	–

(A), lithien/Et_2O; (B), magnésien/Et_2O; (C), magnésien/THF.

récente ([5]) rapporte une méthode générale de synthèse des dialkylamino-2 alcyne-3 ols-1 basée sur la réactivité du méthylène en position α des alcyne-2 yl amines (plus d'hydrogène acétylénique et donc plus de possibilité de former l'alcynure).

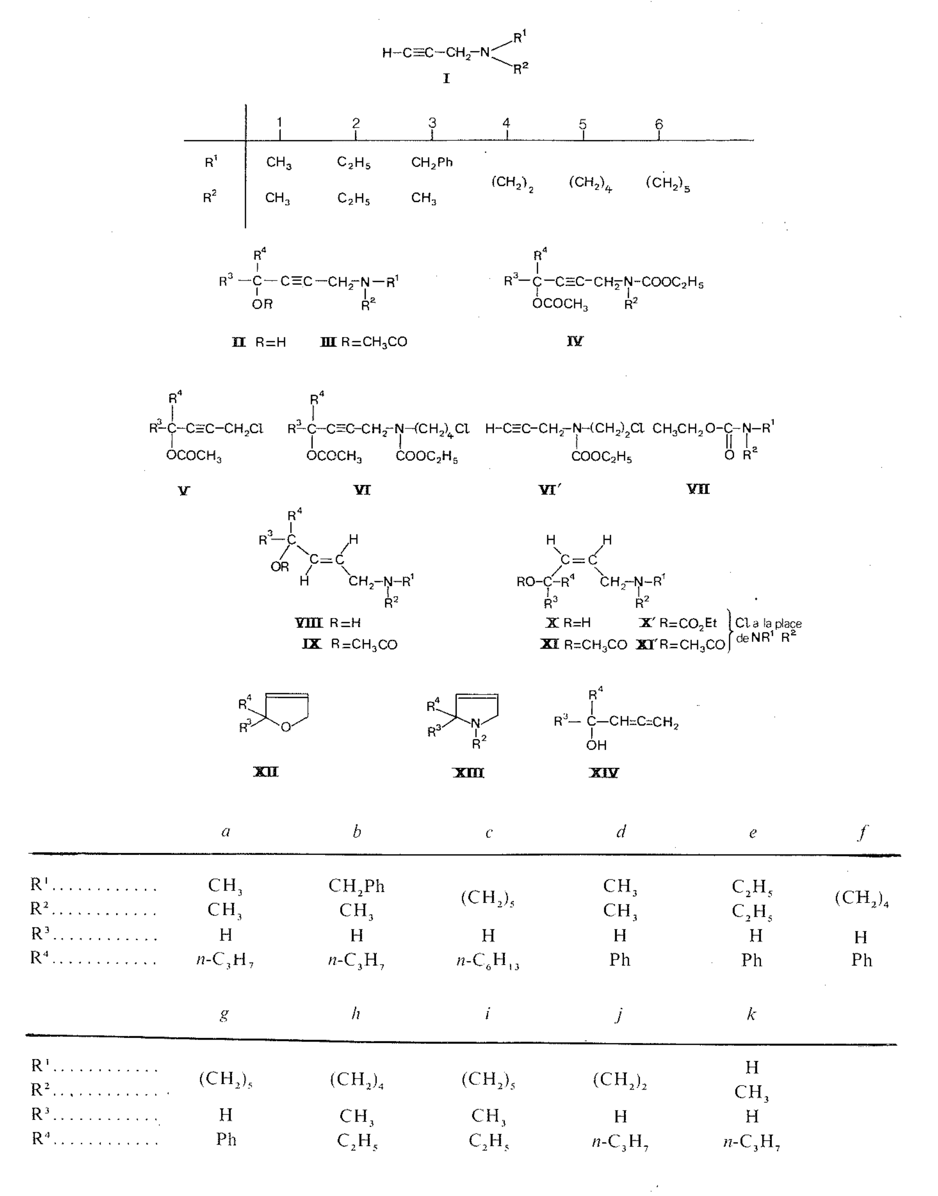
Les aminoalcools insaturés **II** dissous dans le chloroforme sont estérifiés avec le chlorure d'acétyle en excès : les rendements en esters **III** à partir des alcools secondaires et tertiaires sont respectivement voisins de 90 et 80 %; l'amine hydroxylée **II** *b* subit une débenzylation partielle qui forme l'amidoester acétylénique 1-4.

(*b*) RÉACTION DU CHLOROFORMIATE D'ÉTHYLE AVEC **III**. — Chacun des aminoesters **III** est traité avec 1,5 à 2 équivalents de chloroformiate dans le benzène à reflux pendant 1 à 3 h (9 h pour le dérivé N-éthylé **III** *e*). Compte tenu de la sélectivité de cette réaction, celle-ci trouve une application : 1° dans la synthèse d'aminoalcools acétyléniques-1.4 à fonction amine secondaire **II** *k* [difficilement accessibles par les méthodes classiques ([4b])] *via* le carbamate **IV** au départ des aminoesters insaturés **III** *b* et 2° dans la transformation de la fonction amine tertiaire acétylénique de **III** *c*, *g*, *i* en chlorure propargylique fonctionnalisé **V** (et formation des carbamates **VII**). Avec les N-alcyne-2 ylpyrrolidine **III** *f*, *h*, il y a essentiellement rupture de la liaison C—N de l'hétérocycle pentagonal pour donner l'uréthanne **VI**; avec les diméthylamines **III** *a*, **III** *d*, la déméthylation prévaut sur la désalcynation, l'effet étant inversé avec la diéthylamine **III** *e*. L'aziridine $\mathbf{I}_4$, tout comme les alkyl-1 éthylènimines ([6]), est convertie en chloro-2 éthyl propynyluréthanne **VI'**. L'amine acétylénique vraie $\mathbf{I}_3$ fournit un mélange de chlorure de benzyle et de propynyl méthyl-uréthanne; la pentaméthylène propargylamine $\mathbf{I}_6$ donne le chlorure de propargyle par rupture de la liaison C—N exocyclique : ces résultats montrent que la mobilité du groupement propargylique dépend peu, pour ces exemples, de la substitution du carbone acétylénique.

Les résultats de l'action directe du chlorocarbonate d'éthyle sur les aminoalcools **II** sont compliqués par la libération d'acide chlorhydrique consécutive au passage facile de l'alcool au carbonate neutre; cependant la base **II** *b* dans le chloroforme en présence de bicarbonate de potassium donne la méthyl (hydroxy-4 heptyne-2 yl) uréthanne (Rdt 82 %); le même traitement appliqué à l'amine $\mathbf{II}_i$ ne permet d'isoler que le pentaméthylène carbamate d'éthyle.

L'aminoester éthylénique *cis* **XI** *c* est transformé en dérivé halogéné allylique **XI'** *c*; l'aminoalcool correspondant **X** *c*, travaillé en présence de bicarbonate de potassium dans le chloroforme, donne un mélange de chlorure allylique **X'** *c*, de pentaméthylène uréthanne et de *n*-hexyl Δ—2 dihydrofuranne **XII** *c*. Ces Δ—2 dihydrofurannes sont obtenus par méthanolyse acide des chloroesters éthyléniques *cis* 1-4 ou en milieu basique catalysé à partir des chlorocarbonates neutres éthyléniques-1.4 à géométrie *cis* **X'**.

L'hydrogénation sur palladium de Lindlar de l'amine acétylénique **II** *k* donne l'amine éthylénique **X** *k cis* qui se cyclise en pyrroline-3 **XIII** *k* (accompagnée vraisemblablement de *n*-propyl-2 méthyl-1 pyrrole) si elle est traitée avec le chlorure de thionyle, ou avec le mélange triphénylphosphine/tétrachlorure de carbone dans l'acétonitrile ou encore sur alumine en phase liquide. Cet aminoalcool acétylénique **II** *k* à fonction amine secondaire, réduit par l'hydrure double d'aluminium et de lithium, fournit après hydrolyse à l'eau lourde l'aminoalcool allylique secondaire *trans* avec l'atome de deutérium réparti sur les deux carbones éthyléniques. Par contre un aminoalcool acétylénique à fonction amine tertiaire



	1	2	3	4	5	6
R^1	CH_3	C_2H_5	CH_2Ph	$(CH_2)_2$	$(CH_2)_4$	$(CH_2)_5$
R^2	CH_3	C_2H_5	CH_3			

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
R^1	CH_3	CH_2Ph	$(CH_2)_5$	CH_3	C_2H_5	$(CH_2)_4$
R^2	CH_3	CH_3		CH_3	C_2H_5	
R^3	H	H	H	H	H	H
R^4	n-C_3H_7	n-C_3H_7	n-C_6H_{13}	Ph	Ph	Ph

	g	*h*	*i*	*j*	*k*
R^1	$(CH_2)_5$	$(CH_2)_4$	$(CH_2)_5$	$(CH_2)_2$	H
R^2					CH_3
R^3	H	CH_3	CH_3	H	H
R^4	Ph	C_2H_5	C_2H_5	n-C_3H_7	n-C_3H_7

donne de façon régiospécifique l'aminoalcool éthylénique *trans* avec le deutéron porté par le carbone insaturé le plus proche de l'atome d'azote. L'addition sur la triple liaison est consécutive à une formation d'alcoolate et aussi d'amidure si l'amine est non tertiaire; l'hydrure se transfère ensuite du métal au carbone insaturé le plus proche; il en résulte que l'action de l'aminohydrure de lithium suivie d'un traitement avec l'oxyde de deutérium conduit à un seul ou deux isotopomères, selon que l'hydroxy-4 alcyne-2 ylamine est tertiaire ou secondaire.

Une transformation intéressante est aussi celle des pipéridinoesters acétyléniques **III** en alcool allénique **XIV** *via* l'ester halogéné **V** réduit avec l'hydrure double d'aluminium et de lithium.

Prochainement nous discuterons plus en détail des mécanismes proposés pour les réactions suivantes :

désalcynation des amines tertiaires acétyléniques avec le chloroformiate d'éthyle (étude cinétique, effet stérique);

réduction avec l'hydrure double d'aluminium et de lithium des hydroxy-4 alcyne-2 ylamines secondaires ainsi que leur cyclisation à l'aide du chlorure de thionyle du triphénylphosphine/tétrachlorure de carbone, de l'alumine.

Seront aussi présentés les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C de quelques produits et les données expérimentales précises avec en plus d'autres réactions à partir des esters chlorés acétylénique-1.4 **V**.

(*) Séance du 27 février 1978.

(1) (*a*) J. KNABE, *Arch. Pharm.*, 289, 1956, p. 479; (*b*) V. SEIDLOVA et M. PROTIVA, Collection *Czechoslov. Chem. Commun.*, 32, 1967, p. 2826; (*c*) J. KNABE et H. GOHMERT, 303, 1970, p. 525 et références citées; (*d*) T. A. MONTZKA, J. D. MATISKELLA et R. A. PARTYKA, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1325 et références citées; (*e*) T. KAMETANI, S. SHIOTANI et K. MITSUHASHI, *Chem. Pharm. Bull.*, 24, 1976, p. 342; (*f*) R. MORNET et L. GOUIN, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 167 et *Synthesis*, 1977, p. 786; (*g*) S. TAKEUCHI, M. SHIMIZA et S. MATSUI, *Japan Kokaï*, 76, 48, 621 (C.A. 85 177039 *a*); (*h*) J. C. KHIM, *Org. Prep. Proced. int.*, 9, 1977, p. 1.

(2) D. COUTURIER et C. GLACET, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 111.

(3) H. J. DISHBURGER (to the Dow Chemical Co.) U.S., 3, 231, 563, 1966; Fr., 1, 449, 447, 1966; Brit., 1, 111, 827, 1968.

(4) (*a*) G. F. HENNION et A. C. PERRINO, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1073; (*b*) G. F. HENNION et J. M. CAMPBELL, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 791.

(5) R. EPSZTEIN et F. MERCIER, *Synthesis*, 1977, p. 183.

(6) J. E. DOLFINI et D. M. DOLFINI, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2053.

Laboratoire de Chimie organique I, C_4,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

POLARISATION DIÉLECTRIQUE. — *Étude par la polarisation diélectrique de la dimérisation en solution : généralisation à des molécules variées.* Note (*) de **Marie-Thérèse Mussetta** et **Nguyen Quang Trinh,** présentée par M. Paul Laffitte.

Une formule générale et ses modalités d'application ont été proposées dans l'étude par la méthode diélectrique de l'équilibre de dimérisation en solution diluée. Les calculs, effectués par programmes sur calculatrice, ont permis de déterminer la constante d'association et le moment du dimère pour des acides carboxyliques, l'acétamide et le thiazole, dissous dans différents solvants non polaires.

A general formulation and its application have been proposed in the dielectric polarization study of solute dimerization equilibrium. Association constant and dimer moment were computed for the following molecules according to the non polar solvent used: carboxylic acids, acetamide and thiazole.

De nombreux composés en solution diluée dans un solvant apolaire et non actif sur le soluté sont susceptibles de s'auto-associer, et donner des multimères.

Quand on admet que dans la gamme des fractions molaires usuelles étudiées (de 0 à 0,02 environ) l'association conduise à seulement des assemblages dimères tous identiques, on peut attribuer à leur formation la quasi-totalité de la variation de la polarisation du soluté en fonction de la concentration.

Divers auteurs [(1)-(9)] ont utilisé la méthode de polarisation diélectrique pour étudier l'association en solution. Dans notre travail, nous nous proposons de rechercher une formule générale pour le calcul de la constante de dimérisation et du moment du dimère et de préciser ses modalités d'application à des molécules peu associées aussi bien qu'à des molécules très associées.

Expression de la constante de dimérisation. — Appelons K la constante d'équilibre de la réaction de dimérisation $2\ A_m \rightleftarrows A_d$:

$$K = \frac{[A_d]}{[A_m]^2}.$$

Si γ est la fraction de monomère dans une solution de concentration c (en moles par litre) nous avons

$$\gamma = \frac{[A_m]}{c} \qquad \text{d'où} \quad [A_m] = \gamma c$$

et comme

$$[A_m] + 2\ [A_d] = c,$$

nous tirons

$$\text{(I)} \qquad [A_d] = \frac{c(1-\gamma)}{2} \qquad \text{et} \qquad K = \frac{1-\gamma}{2\ \gamma^2 c}.$$

Prenons le même point de départ classique que dans la méthode de Treiner, Skinner et Fuoss (7) en considérant que la valeur de la polarisation totale p par unité de volume à chaque concentration c est donnée par

$$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\,\Pi}{3} \sum n_i\, \alpha_i.$$

ε étant la constante diélectrique de la solution, n_i, le nombre de molécules d'espèces i (solvant, monomère, dimère) par centimètre cube et α_i, leur polarisabilité. $\alpha_i = \alpha_{i0} + (\mu^2/3\,\mathrm{KT})$ si nous appelons α_{i0} la somme de la polarisabilité électronique et de la polarisabilité atomique.

Les suffixes s, m, d caractérisant le solvant, le monomère et le dimère, nous pouvons écrire :

$$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\Pi\, n_s\, \alpha_s}{3} + \frac{4\Pi\mathrm{N}}{3\,000}(c_m\,\alpha_m + c_d\,\alpha_d).$$

Appelons p_0 la polarisation correspondant au soluté

$$p_0 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{4\Pi\, n_s\, \alpha_s}{3} = \frac{4\Pi\mathrm{N}}{3\,000}(c_m\,\alpha_m + c_d\,\alpha_d),$$

ou encore

$$p_0 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{4\Pi\mathrm{N}c}{3\,000}\left(\gamma\alpha_m + \frac{1-\gamma}{2}\,\alpha_d\right).$$

En divisant les deux membres de cette dernière équation par $4\Pi\,\mathrm{N}/3\,000$ et en désignant

$$\left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{4\Pi\, n_s\, \alpha_s}{3}\right]\frac{3\,000}{4\Pi\mathrm{N}}$$

par $\mathscr{P}_0$ nous avons

$$\mathscr{P}_0 = c\left(\gamma\alpha_m + \frac{1-\gamma}{2}\,\alpha_d\right) \qquad \text{ou} \qquad \frac{\mathscr{P}_0}{c} = \gamma\alpha_m + \frac{1-\gamma}{2}\,\alpha_d$$

ou

(II) $$\frac{(\mathscr{P}_0/c) - \gamma\alpha_m}{1-\gamma} = \frac{\alpha_d}{2}.$$

Pour chaque solution, $\mathscr{P}_0$ peut être calculé à partir des valeurs expérimentales de ε, d et c, tandis que la polarisabilité α_s du solvant est déterminée par

$$\alpha_s = [(\varepsilon_s - 1)/(\varepsilon_s + 2)]\,.\,(3\,\mathrm{M}_s/4\,\Pi\,\mathrm{N}\,d_s)$$

et que $n_s = \dfrac{\mathrm{N}}{\mathrm{M}_s}\,(d - (c\mathrm{M}/1\,000)$, M_s et M étant les poids moléculaires du solvant et du soluté.

TABLEAU I

Composé	Solvant	Température (°C)	K (mole.l^{-1})	μ_d
Acide formique..............	Benzène	30	100	1,15
Acide formique..............	Heptane	30	9.10^4	0,89
Acide acétique..............	Benzène	30	6.10^2	1,01
Acide acétique..............	Heptane	30	(10^7)	0,97
Acide benzoïque.............	Benzène	30	420	1,21
Acétamide..................	Benzène	30	10	4,42
Acétamide..................	Dioxanne	30	0,7	4,02
Thiazole...................	Benzène	20	5	2,19
Thiazole...................	Cyclohexane	20	11	2,18
Thiazole...................	CCl_4	20	4	2,31

TABLEAU II

Acide acétique dans le benzène, 30°C

c	d	ε	$10^{24}\ \mathscr{P}_0$	$10^{24}\ \hat{\mathscr{P}}_0$	$10^{24}\ (\hat{\mathscr{P}}_0/c)$
0,017 2	0,868 48	2,264 3	0,223	0,220	12,79
0,032 2	0,868 59	2,265 1	0,382	0,387	12,02
0,041 4	0,868 66	2,265 6	0,480	0,486	11,73
0,050 9	0,868 72	2,266 2	0,588	0,585	11,50
0,058 0	0,868 78	2,266 5	0,657	0,658	11,35
0,079 6	0,868 93	2,267 4	0,871	0,876	11,01
0,109 9	0,869 16	2,268 7	1,170	1,172	10,66
0,141 2	0,869 38	2,270 1	1,485	1,475	10,40

$\alpha_s = 10{,}55 \cdot 10^{-24}$, $10^{24} \cdot \hat{\mathscr{P}}_0 = A\, c^B$ (A = 8,57, B = 0,90, r^2 = coefficient de détermination = 0,999 8).
$\alpha_m = 28{,}15 \cdot 10^{-24}$, $K = 6 \cdot 10^2$, $\alpha_d = 18{,}28 \cdot 10^{-24}$, $\mu_d = 1{,}01$ D.

En principe, si l'on connaît α_m et puisque α_d est constant (en admettant que les édifices dimères ont une structure unique), la résolution du système des équations (I) et (II) permet de calculer γ pour chaque concentration et de tirer ensuite la valeur moyenne de K et de α_d.

Cependant, dans la pratique, cette méthode est d'une application délicate car, d'une part, il est difficile de déterminer avec une très grande précision α_m et d'autre part, les valeurs de K sont très sensibles aux erreurs commises dans l'évaluation de $\mathscr{P}_0$ pour les solutions très diluées et spécialement quand le composé est faiblement dimérisé.

ESTIMATION DE α_m. — La polarisation moléculaire du monomère étant égale à $(4\Pi N/3)\alpha_m = 4\Pi N/3(\alpha_{m_0} + (\mu_m^2/3KT))$ et le terme $(4\Pi N/3)\alpha_{m_0}$ pouvant être pris égal à la réfraction moléculaire, il reste à estimer la valeur de μ_m, moment du monomère dans la solution.

Les moments déterminés en solution sont, en règle générale, assez voisins des moments μ_g obtenus à l'état gazeux mais présentent avec ces derniers des écarts supérieurs aux erreurs de mesure. Les raisons de ces écarts sont diverses, mais les deux plus importantes sont l'auto-association et la solvatation du soluté.

Dans un premier temps, en négligeant la solvatation, nous pouvons calculer pour une molécule donnée, à partir de μ_g, la valeur correspondante de α_m avec une bonne approximation. Si la valeur de μ_g fait défaut, nous devons déterminer le moment en solution et choisir un solvant dans lequel le soluté existerait de façon largement prédominante sous forme de molécules monomères [c'est ainsi le cas du dioxanne vis-à-vis des acides carboxyliques ([10])].

Dans un second temps, nous pourrons par des ajustements successifs, trouver la valeur précise de α_m pour chaque composé qui, remplacée dans l'équation (II), donnerait, sur toute la gamme des solutions étudiées, les valeurs les plus constantes de K et de α_d.

MÉTHODES DE CALCUL. — Nous sommes amenés tout d'abord à limiter les erreurs expérimentales en ajustant les données à une courbe d'élévation de puissance $\mathscr{P}_0 = A\, c^B$ (c étant la concentration et A, B deux constantes) et en utilisant dans nos calculs la valeur corrigée $\hat{\mathscr{P}}_0$.

On peut admettre que la formation du dimère n'a pas d'effet sensible sur les polarisations électronique et atomique et assimiler α_{d_0} à $2\,\alpha_{m_0}$; α_d est donc compris entre $2\,\alpha_{m_0}$ et $2\,\alpha_{m_0} + ((2\,\mu_m)^2/3\,KT)$. Une fois la valeur de α_m choisie, si nous faisons varier α_d entre ces deux limites et que nous appliquons le système d'équations (I) et (II) à toute la série des

n solutions de concentration $c_1, c_2, \ldots, c_n$, on peut tirer les valeurs $K_1, K_2, \ldots, K_n$ correspondant à chaque valeur de α_d. Appelons e la dispersion moyenne des valeurs de K :

$$e = \frac{|K_1 - K_m| + |K_2 - K_m| + \ldots + |K_n - K_m|}{n}$$

[K_m étant la moyenne $(K_1 + K_2 + \ldots + K_n)/n$]. La meilleure valeur de α_d correspond à l'essai qui donne une valeur minimale pour e.

On doit s'assurer aussi de retrouver ce couple de valeurs de α_d et K_m quand on effectue l'opération inverse, en faisant varier K au lieu de α_d.

On réduit ensuite davantage la dispersion en procédant à des affinements de α_m autour de la valeur adoptée initialement et en recommençant chaque fois les opérations décrites plus haut. La résolution numérique de l'ensemble des calculs est effectuée par programmes sur calculatrice.

Applications. – Nous avons appliqué cette étude à un certain nombre de composés présentant des degrés de dimérisation variés. A titre d'exemples, nous avons porté dans le tableau I les valeurs de la constante d'association et du moment du dimère déterminées sur des acides carboxyliques, l'acétamide et le thiazole. Les interprétations seront publiées ultérieurement ainsi que les résultats obtenus avec d'autres molécules. Le tableau II donne pour un cas, celui des solutions benzéniques d'acide acétique à 30°C, les détails des données expérimentales ainsi que les valeurs de α_s, $\hat{\mathscr{P}}_0$ et $\hat{\mathscr{P}}_0/c$.

(*) Séance du 20 mars 1978.

(1) H. A. Pohl, M. E. Hobbs et P. M. Gross, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 408.
(2) M. E. Hobbs et W. W. Bates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 746.
(3) A. H. Boud, D. Cleverdon, G. B. Collins et J. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3793.
(4) A. D. Buckingham et R. E. Raab, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 377.
(5) (*a*) J. Barassin et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1947; (*b*) J. Barassin et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 863.
(6) M. Gomel et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2200.
(7) C. Treiner, J. F. Skinner et R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3406.
(8) R. M. Meighan et R. H. Cole, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 503.
(9) F. d'Amato, *Thèse*, Université de Provence, 1971.
(10) Nguyen Quang Trinh et M. Chataux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2802.

Laboratoire de Chimie structurale, U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
Université de Reims, 51062 Reims Cedex.

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Alkyl-1 Δ-4 imidazolinethiones-2 et iodures d'alkyl-1 méthylthio-2 imidazolium : caractérisation et différences spectrales.* Note (*) de **Gilbert Mille, Jacky Kister, Georges Assef** et **Jacques Chouteau,** présentée par M. Jean Lecomte.

L'analyse des spectres de vibration des alkyl-1 Δ-4 imidazolinethiones-2 et des iodures d'alkyl-1 méthylthio-2 imidazolium permet de retenir des absorptions caractéristiques pour chaque série de composés, notamment celles dues à des vibrations des liaisons carbone-azote et carbone-soufre.

The vibrational analysis of 1-alkyl-2-thioxo-4-Δ imidazolines and 1-alkyl-2-methylthio imidazolium iodides permits us to check some characteristic absorptions for each series of compounds particularly those involving carbon-nitrogen and carbon-sulfur linkages.

Nous avons récemment déterminé les principales caractéristiques spectrales (infrarouge et Raman) des composés intervenant lors du réarrangement autocatalytique ionique du type SR ⇌ NR en séries diazinique-1.3 ([1]) et imidazolidinique ([2]). Dans le cadre de ces recherches nous avons étendu ce travail aux séries suivantes de composés :

Série [1] : alkyl-1 Δ-4 imidazolinethiones-2 :

X = H : [1a]
X = CH_3 : [1b]

Série [2] : iodures d'alkyl-1 méthylthio-2 imidazolium :

X = H : [2a]
X = CH_3 : [2b]

Les substrats de réarrangement (alkyl-1 méthylthio-2 imidazoles) seront examinés ultérieurement dans le cadre d'une étude complète d'une série d'imidazoles-1,2 disubstitués.

Tous les composés ont été examinés en infrarouge à l'état solide et, parfois lorsque leur solubilité était suffisante, à l'état dissous dans le diméthylsulfoxyde ou le chloroforme. Certains d'entre eux ont également été étudiés à l'état solide en Raman. L'analyse des spectres obtenus permet de retenir certaines absorptions caractéristiques dont une attribution est proposée dans les tableaux I et II.

1. Composés [1 *a*] et [2 *a*]. — L'absorption vers 1 577 ± 7 cm^{-1} se retrouve inchangée (aussi bien en fréquence qu'en intensité) dans les deux séries de composés ce qui indique la même structure électronique au niveau des atomes de carbone 4 et 5 pour les composés [1 *a*] et [2 *a*]. Par analogie avec la Δ-4 thiazolinethione-2 [([3])-([5])] les bandes infrarouges vers 1 471 ± 9 cm^{-1} (très forte et large) et vers 1 368 ± 33 cm^{-1} (moyenne) présentes dans les spectres des dérivés [1 *a*] s'expliquent en envisageant l'hypothèse d'une interaction entre les vibrations δNH et νC=N. L'absorption la plus élevée résulterait d'une participation importante du mode δNH ([6]). En effet les spectres de ces composés à l'état dissous ($CHCl_3$ ou DMSO) indique pour ce sommet la plus importante variation de fréquence par rapport à

TABLEAU I

Fréquences infrarouges caractéristiques de certaines vibrations des composés [1 *a*] *et* [2 *a*]

R.	H		CH_3		C_2H_5		*i*-C_3H_7		*t*-C_4H_9	
Attributions	1 *a*	2 *a*	1 *a*	2 *a*	1 *a*	2 *a*	1 *a*	2 *a*	1 *a*	2 *a*
νC=C	1 580 F	1 584 F	1 572 F	1 575 F	1 572 F	1 575 m	1 575 m	1 575 m	1 575 m	1 570 F
δNH + νC≐N	1 467 F	–	1 462 F	–	1 477 F	–	1 480 F	–	1 478 F	–
$\nu C \overset{+}{\doteq} N$	–	1 483 m	–	1 486 F	–	1 480 F	–	1 457 F	–	1 469 F
$\delta \overset{+}{N}H$	–	1 412 m	–	1 423 f	–	1 417 f	–	1 408 m	–	~ 1 405 e
νC≐N + δNH	~ 1 350 e	–	1 335 m	–	1 357 m	–	1 394 m	–	1 400 m	–
δ_s (CH_3S)	–	1 322 m	–	1 319 m	–	1 318 m	–	1 319 f	–	1 316 m
Noyau	1 262 m	1 239 m	1 244 F	1 269 m	1 255 m	1 245 m	1 252 F	1 245 F	1 249 m	1 243 m
νC=S	1 219 F	–	1 149 F	–	1 153 m	–	1 172 f	–	1 180 f	–
δCH	1 116 m	1 117 f	1 090 m	1 107 m	1 104 m	1 109 F	1 107 m	1 113 F	1 123 m	1 130 m
δCH	1 105 f	1 104 m	1 085 m	1 088 m	1 085 m	1 093 f	1 080 f	1 078 m	1 115 m	1 117 m
r (CH_3S)	–	996 m	–	995 m	–	995 m	–	997 f	–	993 m
	–	968 m	–	975 m	–	978 m	–	970 f	–	969 f
Noyau	911 m	913 F	914 m	922 m	918 m	923 m	919 m	923 m	913 m	916 m
γCH	870 f	~ 870 e	850 f	872 f	851 m	875 f	854 f	888 f	844 f	865 f
γNH	788 lF	780 lF	765 lF	~ 752 F	782 lF	770 F	780 lF	751 m	803 lF	~ 750 e
γCH	737 F	745 m	741 F	763 F	730 m	~ 748 e	726 m	737 m	722 m	743 F
ν (C–S–CH_3)	–	~ 709 e	–	698 f	–	696 ff	–	~ 702 e	–	704 ff
Noyau	674 F	664 m	676 F	667 m	687 m	679 m	684 m	675 m	682 F	683 m
Noyau	602 ff	611 f	601 f	611 f	610 f	615 ff	617 ff	618 f	612 ff	618 ff
δC=S ou noyau + νC=S	516 F	–	530 F	–	527 m	–	535 m	–	550 m	–
Noyau	485 m	486 m	480 f	488 f	456 f	~ 460 f	497 m	480 f	462 f	467 f

TABLEAU II

Fréquences infrarouges caractéristiques de certaines vibrations des composés [**1** *b*] *et* [**2** *b*]

R	CH_3		C_2H_5		i-C_3H_7		t-C_4H_9	
Attributions	**1** *b*	**2** *b*	**1** *b*	**2** *b*	**1** *b*	**2** *b*	**1** *b*	**2** *b*
νCH	3 153 m	3 132 m	3 155 m	3 130 m	3 158 f	3 120 m	3 170 f	3 129 m
νCH	3 113 m	3 067 F	3 090 m	3 075 F	3 090 m	3 080 F	3 100 f	3 092 F
νC=C	1 573 m	1 568 m	1 567 f	1 564 m	1 566 f	1 558 m	1 572 f	1 559 m
$\nu C \stackrel{+}{\cdots} N$	–	1 501 F	–	1 494 F	–	1 484 F	–	1 473 F
δ_s (CH_3N)	1 409 f	1 409 m	1 400 F	1 406 f	?	1 404 m	1 410 m	1 404 m
$\nu C \cdots N$	1 387 FF	–	1 413 FF	–	1 407 FF	–	1 373 FF	–
δ_s (CH_3S)	–	1 316 m	–	1 318 m	–	1 322 m	–	1 319 m
Noyau	1 238 F	1 251 F	1 220 F	1 231 F	1 220 F	1 228 F	1 222 F	1 208 F
νC=S	1 177 F	–	1 166 F	–	1 168 f	–	1 171 f	–
δCH	1 148 m	1 186 m	1 147 m	1 174 f	1 144 m	1 165 m	1 145 m	1 162 m
δCH	1 082 m	1 101 m	1 086 m	1 113 m	1 092 m	1 098 m	1 086 f	1 099 m
r (CH_3S)	–	982 F	–	985 F	–	982 m	–	985 m
	–	~ 975 e	–	~ 975 e	–	~ 972 e	–	964 f
Noyau	925 f	928 f	952 f	952 f	931 f	934 f	930 f	934 f
γCH	~ 915 e	885 f	914 ff	885 ff	916 f	887 f	913 f	883 f
γCH	732 lF	792 F	712 lm	792 F	710 lF	785 F	708 lm	785 F
Noyau	664 F	671 F	672 F	686 F	674 F	689 F	673 F	695 F
Noyau	620 f	626 f	~ 620 e	632 f	609 f	633 f	591 f	635 f
δC=S ou noyau + νC=S	516 m	–	518 m	–	514 m	–	512 f	–
Noyau	484 f	482 m	484 f	490 f	504 m	492 f	512 f	498 f

l'état solide (~20 cm^{-1}). En passant aux iodures d'alkyl-1 méthylthio-2 imidazolium, deux nouvelles absorptions viennent remplacer les précédentes : l'une fine et intense vers 1 472 ± 5 cm^{-1}, que l'on retrouve dans les spectres des composés [**2** *a*] et qui doit en conséquence être rattachée au mouvement $\nu C \stackrel{+}{\cdots} N$, et l'autre moyenne ou faible vers 1 414 ± 9 cm^{-1} résultant du mode $\delta N\stackrel{+}{H}$.

Un maximum généralement intense apparaît vers 1 254 ± 15 cm^{-1} dans les spectres de tous les dérivés. Nous le relions à un mouvement du noyau devant impliquer principalement un vibrateur CN. D'autres absorptions vraisemblablement dues à des vibrations de noyau sont également observées vers 917 ± 6, 676 ± 12, 610 ± 8 et 477 ± 21 cm^{-1}. Le choix des sommets infrarouges rattachés aux modes (δCH et γ CH) résulte de leur disparition dans les spectres infrarouges de composés analogues substitués en position 4 et 5 (triméthyl-1 . 4 . 5 et tétraméthyl-1 . 3 . 4 . 5 imidazolinethiones-2, par exemple). Les fréquences de ces vibrations varient peu de la série [**1** *a*] à la série [**2** *a*] (tableau I), ce qui indique que la différence de structure entre les composés [**1** *a*] et [**2** *a*] influe peu sur ces vibrateurs. Par contre le passage de la structure « thione » [**1** *a*] à la structure « sel » [**2** *a*] s'accompagne des modifications suivantes dans les spectres infrarouges de chaque série de composés :

– disparition des bandes d'absorption à 1 219 et 516 cm^{-1} (R = H), 1 149 et 530 cm^{-1} (R = CH_3), 1 153 et 527 cm^{-1} (R = C_2H_5), 1 172 et 535 cm^{-1} (R = i-C_3H_7), 1 180 et 550 cm^{-1} (R = t-C_4H_9) dans les spectres des dérivés [**2** *a*], ce qui constitue un argument en faveur de l'attribution de ces sommets à une vibration impliquant principalement le vibrateur C = S;

— apparition dans les spectres des composés [2 *a*] de maximums vers 1 319 ± 3 cm^{-1} ($\delta_s CH_3S$), 995 ± 2 et 975 ± 5 cm^{-1} (*r*-CH_3S) et 703 ± 7 cm^{-1} (ν $CSCH_3$) caractéristiques d'un groupement thioéther ([7]). Le sommet vers 703 ± 7 cm^{-1} relié à un mode (ν CS) est toujours très faible en infrarouge mais très intense en Raman.

2. Composés [**1** *b*] et [**2** *b*]. — La plupart des attributions précédentes peuvent être étendues à ces composés (tableau II). On doit cependant ajouter les remarques suivantes :

— le remplacement de l'atome d'hydrogène sur l'azote par un groupement méthyle entraîne la disparition dans les spectres des produits [**1** *b*] et [**2** *b*] de l'absorption due au mode ν NH vers 3 100 cm^{-1}, ce qui permet de déterminer plus facilement les sommets résultant des vibrations de valence ν(CH) (tableau II). De plus les attributions que nous proposons pour les vibrations δNH et γ NH des composés [**1** *a*] et [**2** *a*] (tableau I) sont confirmées par l'absence des bandes correspondantes dans les spectres des dérivés [**1** *b*] et [**2** *b*];

— les spectres infrarouges des alkyl-1 méthyl-3 Δ-4 imidazolinethiones-2 montrent tous un maximum très intense vers 1 393 ± 20 cm^{-1} qui est absent dans ceux des iodures d'alkyl-1 méthylthio-2 méthyl-3 imidazolium. Par contre on observe dans les spectres de ces derniers une bande intense et fine vers 1 487 ± 14 cm^{-1}. Ces modifications spectrales résultent du changement de structure électronique de ces composés lors du passage de la forme « thione » à la forme « sel ». En effet la délocalisation électronique plus grande pour les composés [**1** *b*] que [**2** *b*] explique la différence de fréquence existant pour le mode ν C=N des dérivés [**1** *b*] et [**2** *b*];

— dans les spectres de chaque composé une absorption généralement moyenne est observée vers 1 405 ± 5 cm^{-1}. Nous la relions à la vibration de déformation symétrique du groupement méthyle lié à l'azote ($\delta_s CH_3N$) ([7]);

— pour le groupement méthylthio des composés [**2** *b*] on retrouve des maximums analogues à ceux indiqués pour les composés [**2** *a*] à l'exception toutefois de celui correspondant au mode ν($CSCH_3$) qui est généralement très faible et peut donc très facilement être masqué par les bandes d'absorptions voisines beaucoup plus intenses.

Cette analyse partielle des spectres infrarouges et Raman a été essentiellement axée sur certaines absorptions caractéristiques pour la détermination des structures des composés [**1**] et [**2**]. Elle sera poursuivie par l'examen des spectres de dérivés deutériés, ce qui permettra de contrôler et de compléter les attributions proposées.

(*) Séance du 13 février 1978.

([1]) G. Mille, J. Neumann, G. Assef et J. Kister, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 175.
([2]) G. Mille, M. Guilliano, G. Assef et J. Kister, *Comptes rendus*, 286, série B, 1978, p. 105.
([3]) M. Chanon et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2868.
([4]) G. Mille, T. Avignon et J. Chouteau, *Comptes rendus*, 281, série B, 1975, p. 305.
([5]) K. Geetharani et D. N. Sathyanarayana, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 14 A, 1976, p. 925.
([6]) T. Avignon et G. Mille, *Comptes rendus*, 283, série B, 1976, p. 335.
([7]) L. J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall Ltd., London, 1975.

Université d'Aix-Marseille-III,
Centre de Spectroscopie infrarouge et L. A. 126 de Chimie moléculaire et de Pétroléochimie,
Centre Saint-Jérôme, rue Henri-Poincaré, 13397, Marseille Cedex 4.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique et magnétique du système* $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$-$CuFe_2O_4$-$ZnFe_2O_4$. Note (*) de **Béatrice Lerebours, Jean-Claude Tellier, Maurice Lensen** et **Michel Lenglet,** présentée par M. Georges Champetier.

La transformation quadratique-cubique et la transition ordre-désordre dans le système $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$-$CuFe_2O_4$-$ZnFe_2O_4$ ont été étudiées par trempe, spectrométrie infrarouge et diffraction X en température. Le spectre électronique de l'ion Cu^{2+} indique la présence de cet élément en site tétraédrique dans les ferrites mixtes de structure spinelle à teneur élevée en cuivre. Les distributions ioniques sont établies à partir des résultats des analyses cristallographique et magnétique et de l'étude de l'absorption dans le proche infrarouge (0,8-2,5 μ).

The order-disorder transition and the quadratic transformation in the system $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$-$CuFe_2O_4$-$ZnFe_2O_4$ *were studied by quenching, infrared spectrometry and X-ray diffraction at high temperature. Electronic spectrum of* Cu^{2+} *discloses copper on A sites in mixed ferrites of spinel type with high-grade copper. Cationic distributions are deduced from magnetic, crystallographic studies and from absorption spectrometry in the near infrared* (0,8-2,5 μ).

Le développement récent de nouveaux matériaux [(1), (2)] destinés à remplacer les ferrites de nickel-zinc pour certaines applications de l'industrie électronique, telle la fabrication de bâtonnets collecteurs d'onde, nous a incités à étudier ces ferrites mixtes de lithium, cuivre et zinc.

Ces composés sont préparés selon la méthode céramique, par calcination à l'air de mélanges des oxydes appropriés et de Li_2CO_3; les températures des recuits n'excèdent pas 850°C. La stœchiométrie des échantillons à teneur élevée en cuivre est assurée au moyen d'un recuit final sous oxygène.

La figure 1 présente le diagramme de phases du système $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$-$CuFe_2O_4$-$ZnFe_2O_4$. L'introduction de zinc limite sensiblement les domaines liés aux transformations cristallographiques du système $CuFe_2O_4$-$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ (3).

TABLEAU I

0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
x : $m(\mu_B)$. Système $Cu_{1-x}(Li_{0,25}Fe_{0,25}Zn_{0,5})_xFe_2O_4$										
1,36	1,88	2,38	2,90	3,33	3,76	4,21	4,55	4,72	4,56	4,17
x : $(Li_{0,5}Fe_{0,5})_{1-x}(Cu_{0,5}Zn_{0,5})_xFe_2O_4$										
2,6	2,87	3,16	3,46	3,75	4,04	4,29	4,52	4,71	4,84	4,96

La transition ordre-désordre étudiée par trempe et diffraction X doit s'accompagner d'un domaine biphasé extrêmement étroit qui n'a pu être décelé. L'évolution des spectres infrarouges dans les systèmes $(Li_{0,5}Fe_{0,5})_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ et $(Li_{0,5}Fe_{0,5})_{1-x}(Cu_{0,5}Zn_{0,5})_xFe_2O_4$ au niveau de cette transformation est très différente de celle très progressive observée dans l'étude des ferrites de lithium et de cuivre (3) : l'altération des bandes les plus affectées par la destruction de l'ordre (470, 440, 335, 250, 225 et 200 cm^{-1}) coïncide avec la disparition des raies de surstructure sur les diagrammes de diffraction X.

La diffraction X en température met en évidence le domaine biphasé très étroit qui sépare les domaines quadratique et spinelle. La variation de la température de la transformation quadratique-cubique en fonction du taux de substitution est d'autant plus brutale que la teneur en zinc est plus élevée.

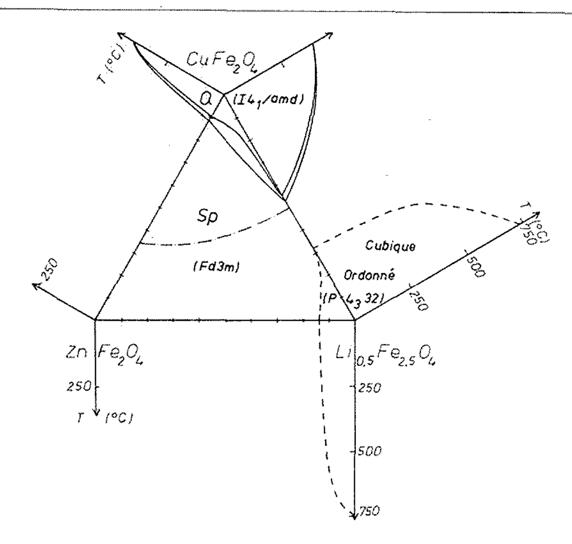


Fig. 1. — Diagramme de phases.

L'utilisation simultanée de l'analyse radiocristallographique, de la spectrométrie d'absorption dans le proche infrarouge (0,8-2,5 μ) et de la mesure du moment magnétique à saturation permet de préciser les distributions cationiques : le lithium reste en B, le zinc en A.

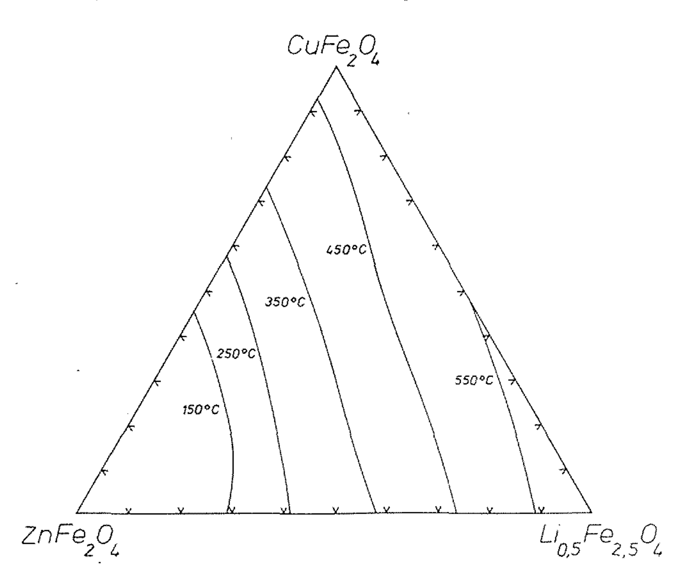


Fig. 2. — Lignes isopoints de Curie.

En complément des données générales relatives à l'ensemble du diagramme (*fig.* 3), nous présentons dans le tableau I les valeurs expérimentales du moment magnétique moléculaire à saturation des mixtes sur les hauteurs respectivement issues de $CuFe_2O_4$ et $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$.

L'allure générale des courbes $m = f(x)$ relatives aux différents systèmes étudiés est conforme aux résultats mentionnés dans la bibliographie compte tenu de la dilution des ions magnétiques (passage ferri-antiferromagnétisme) [(4), (5)].

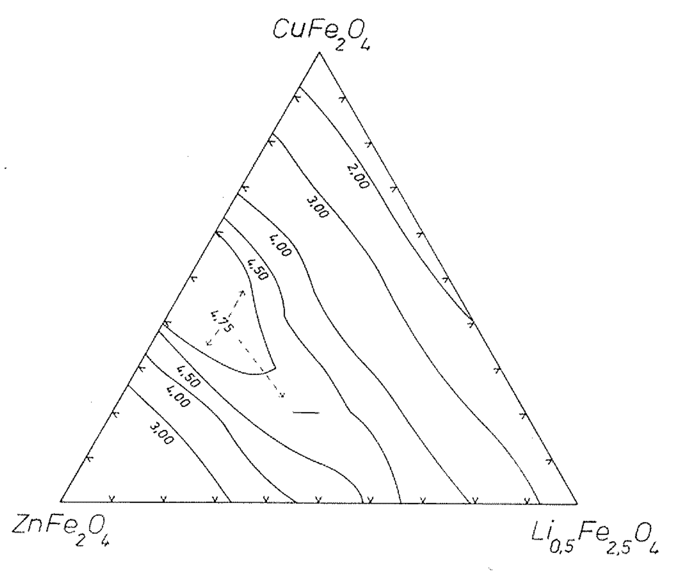


Fig. 3. — Lignes isomoments magnétiques (mesures effectuées à 80 K et dans un champ de 20 kOe).

L'étude de l'absorption dans le proche infrarouge permet de déceler la coordination tétraédrique du cuivre par le développement d'une bande vers 6 000 cm^{-1} (6); l'absorption due au fer venant se superposer à celle de $[Cu^{2+}]_6$ (10 500 cm^{-1} pour $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$, 8 500 et 12 300 cm^{-1} pour $ZnFe_2O_4$). Sur la figure 1 le domaine spinelle est divisé en deux parties : les échantillons contenant du cuivre en sites tétraédriques se situent dans la zone qui prolonge le domaine Q+Sp. Le tableau II présente la relation entre l'étendue de la déformation quadratique et la localisation du cuivre dans différents systèmes.

TABLEAU II

Systèmes	Limites du domaine biphasé Q+Sp	$[Cu^{2+}]_A$ à l'entrée du domaine spinelle
$Cu_{1-x}(Li_{0,5}Fe_{0,5})_xFe_2O_4$	$0,45 < x \leqq 0,47$	0
$Cu_{1-x}(Li_{0,25}Fe_{0,25}Zn_{0,5})_xFe_2O_4$	$0,13 \leqq x \leqq 0,16$	0,04
$Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	$0,09 \leqq x \leqq 0,11$	0,05

La structure de ces ferrites mixtes étant établie, nous envisageons de développer l'étude dans deux voies :

— rôle du cuivre dans la non-stœchiométrie de ces composés;

— analyse du comportement magnétique en relation avec la dilution des ions magnétogènes d'un sous-réseau (7).

(*) Séance du 13 mars 1978.

([1]) J. M. J. Ritzen et H. P. Peloschek, Brevet français, 71.234.61, 1972.
([2]) G. Estival, Brevet français, 74.060.90, 1974.
([3]) J. Lopitaux, J. Foct, J. C. Tellier et M. Lenglet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2624.
([4]) E. W. Gorter, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 192.
([5]) J. W. Young et J. Smit, *J. Appl. Phys.*, 42, 1971, p. 2344.
([6]) F. S. Stone, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 817.
([7]) J. Hubsch, G. Gavoille et J. Bolfa, *J. Appl. Phys.* (en cours de parution), 1978.

B. L. et M. L. : *Laboratoire de Chimie minérale, I.N.S.C.I.R., Faculté des Sciences*, B.P. n° 8, 76130 *Mont-Saint-Aignan;*

J. C. T. et M. L. : *Laboratoire de travaux pratiques de Chimie minérale* C3, Bât. F, *Université Pierre-et-Marie-Curie*, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-tertio-butylamine. Mise en évidence de 6 hydrates nouveaux.* Note (*) de **Jean-Claude Rosso, Roland Favier** et **Luce Carbonnel,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les équilibres liquide-solide du système eau-tertio-butylamine (tB) étudiés pour la première fois, montrent l'existence de 7 hydrates dont 3 dimorphes, participant à 11 équilibres invariants : 5 eutexies, 3 peritexies, 3 transformations allotropiques. Les hydrates à 9,75; 1,5; 1 et 0,5 H_2O sont à fusion congruente (−1; −35,5; −46 et −43°C) les hydrates à 6,5; 2,25 et 0,33 molécules d'eau se décomposent péritectiquement à −19; −36; −66,5°C.

Liquid-solid equilibria of the binary system water-tert-butylamine (tB) *are studied for the first time. Phase-diagrams show seven hydrates; three of them are dimorphous.* tB. 9.75 aq; tB. 1.5 aq; tB. 1 aq *and* tB. 0.5 aq *melt congruently at* −1; −35,5; −46 *and* −43°C. tB. 6.5 aq; tB. 2.25 aq *and* tB. 0.33 aq *undergo peritectic decomposition at* −19; −36; −66.5°C. *Only* tB. 9.75 aq *was known as a clathrate hydrate. Eleven invariant reactions are noted: five eutexia* (−8; −37,5; −47,5; −49,5; −70), *three peritexia* (−19; −36; −66.5) *and three allotropic transformations* (−49; −56; −67°C).

Nous recherchons depuis quelques années des hydrates clathrates nouveaux en établissant les diagrammes de phases de systèmes binaires dans lesquels l'eau est associée à un composé organique X de diamètre de van der Waals compris entre 5 et 7 Å [(1) à (4)]. Les cristallographes [(5), (6)] ont signalé récemment de nouvelles variétés de clathrates d'amines et de sels d'ammonium quaternaire. Les diagrammes de phases des systèmes eau-amines étant souvent anciens (7), fragmentaires ou inexistants, nous entreprenons de les étudier. Après l'isopropylamine (8), c'est la tertio-butylamine (tB) qui retient notre attention. La structure d'un hydrate à fusion congruente (−1°C) $(CH_3)_3C-NH_2 . 9,75\ H_2O$ a été décrite (6), mais les équilibres entre phases du système eau-tertio-butylamine n'ont jamais été examinés. Le diagramme de phases que nous avons obtenu en opérant par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement sur des mélanges totalement cristallisés (9) fait l'objet de cette Note.

Il est reproduit sur la figure, avec en abscisses les compositions pondérales et en ordonnées, les températures en degrés Celsius. Il montre la présence de 7 hydrates dont 3 dimorphes. Le produit « Fluka » utilisé cristallise facilement par trempe brutale dans l'azote liquide; les mélanges contenant moins de 50 p. cent d'amine en font autant; par contre, les solutions titrant de 50 à 95 p. cent vitrifient d'abord. Maintenu anhydre sur tamis moléculaires, puis cristallisé, il fond à −67,5°C en accord avec les tables de constantes (10).

Les formules des 7 hydrates sont établies par l'étude calorimétrique des 11 invariants auxquels ils participent.

Les diagrammes des effets thermiques (graphiques de Tammann), construits à partir des longueurs de paliers ou des surfaces de pics endothermiques, sont tracés sous les horizontales d'invariance.

HYDRATE I : tB. 9,75 H_2O. — Sa mise en évidence est basée sur l'examen de l'eutexie glace à −8°C et la péritexie à −19°C. Les triangles de Tammann s'annulent à la composition du maximum du liquidus E_1. L'eutexie glace s'écrit :

à −8,0°C Glace + Hydrate I (29,5 p. cent) $\xrightarrow{\text{échauffement}}$ liq E_1 (12,5 p. cent).

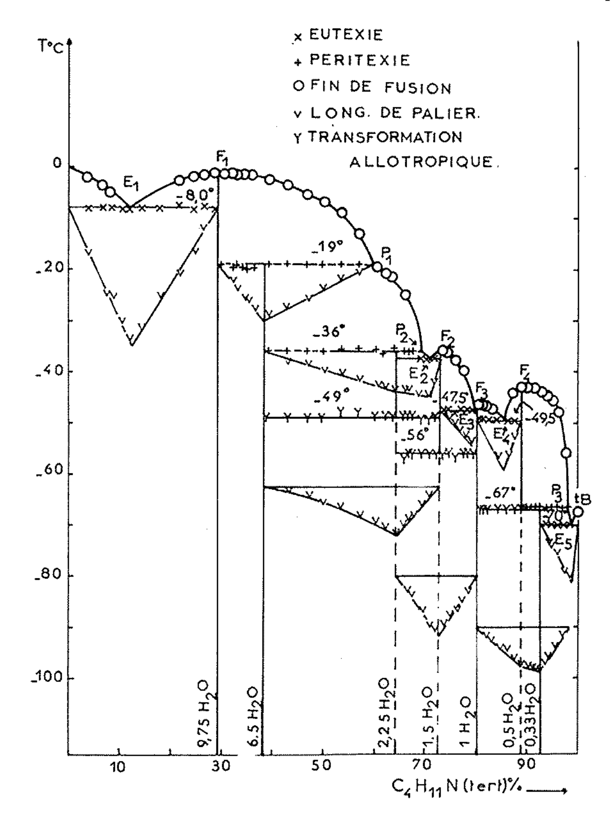
la peritexie :

à $-19°C$

Hydrate II (38,4 p. cent) $\xrightarrow{\text{échauffement}}$ Hydrate I (29,5 p. cent)+liq P_1 (60 p. cent).

La composition 29,5 assigne à l'hydrate I la formule tB. 9,75 H_2O.

HYDRATE II : tB. 6,5 H_2O. — Il voit sa formule établie par la comparaison des graphiques construits sur les peritexies — 19 et — 36°C et la transformation allotropique à — 49°C.



A $-36°C$ le graphique est polygonal comme chaque fois que 2 invariants sont trop voisins en température pour que leurs effets thermiques soient séparés. On mesure alors, sur les courbes d'analyses thermiques, le phénomène global dont l'amplitude, portée en fonction de la composition, détermine un quadrilatère. Les abscisses des sommets renseignent les équilibres invariants :

à $-36°C$

Hydrate III (64,5 p. cent) → Hydrate II (38,4 p. cent)+liq P_2 ($\simeq$ 70 p. cent).

38,4 p. cent de tertio-butylamine correspondent à 6,5 molécules d'eau par molécule d'amine.

HYDRATE III : tB. 2,25 H_2O. — La formule de cet hydrate dimorphe est déduite de la comparaison de 4 invariants : l'ensemble peritexie -36+eutexie $-37,5$ et les transformations allotropiques à $-49°C$ (Hydrate III) et à $-56°C$ (Hydrate IV).

L'eutexie à −37,5°C s'écrit :

Hydrate III (64,5 p. cent) + Hydrate IV (72,6 p. cent) → Liq E_2 (71 p. cent).

Dans l'intervalle de composition 38-72 on repère un équilibre entre phases solides à −49°C qui traduit la transformation allotropique de l'Hydrate III en présence des Hydrates II ou IV (triangle de Tammann décalé vers le bas) :

$$\text{à } -49°\text{C} \quad \text{Hydrate III}_1 \text{ (64,5 p. cent)} \rightleftarrows \text{Hydrate III}_2 \begin{cases} \text{Hydrate II (38,5),} \\ \text{Hydrate IV (72,6).} \end{cases}$$

La formule de l'Hydrate III, riche de 64,5 p. cent d'amine, est donc tB. 2,25 H_2O.

HYDRATE IV : tB. 1,5 H_2O. – Cet hydrate à fusion congruente est formulé sans ambiguïté par la concordance de 4 graphiques de Tammann : ceux des eutexies −37,5 et −47,5, ceux des transformations allotropiques à −49 et −56°C. Les 3 premiers s'annulent à 72,6 p. cent, le 4ᵉ présente au contraire un maximum à cette composition. En effet, dans l'intervalle de composition 64,5-80,5, on remarque un palier de forte amplitude à −56°C qui traduit la coexistence de 3 phases solides. Il s'agit de la transformation de l'Hydrate IV en présence des Hydrates III ou V (triangle déplacé vers le bas de la figure) :

$$\text{à } -56°\text{C} \quad \text{Hydrate IV}_1 \text{ (72,7 p. cent)} \rightleftarrows \text{Hydrate IV}_2 \begin{cases} \text{Hydrate III (64,5),} \\ \text{Hydrate V (75,5).} \end{cases}$$

L'Hydrate IV à 72,7 p. cent d'amine répond à la formule tB. 1,5 H_2O.

HYDRATE V : tB. H_2O. – L'existence du monohydrate à fusion congruente bénéficie également d'un faisceau convergent de preuves. Les eutexies −47,5 et −49,5°C et les transformations allotropiques des sesqui et hemihydrates à −56 et −67°C, conduisent à des graphiques de Tammann qui s'annulent à 80,4 p. cent. Les eutexies E_3 et E_4 traduisent les équilibres suivants :

à −47,5°C

Hydrate IV (72,6 p. cent) + Hydrate V (80,4 p. cent) → Liq E_3 (79,5 p. cent).

à −49,5°C

Hydrate V (80,4 p. cent) + Hydrate VI (89 p. cent) → Liq E_4 (85,5 p. cent).

La composition 80,4 p. cent répond à la formule tB. H_2O.

TABLEAU

Nature de l'invariant	Température (°C)	tB. p. cent.	Réaction invariante au refroidissement
Eutexie E_1	− 8,0	E_1 : 12,5	Liq E_1 → Glace + tB. 9,75 aq.
Peritexie P_1	−19,0	P_1 : 60	tB. 9,75 aq + Liq P_1 → tB. 6,5 aq
Peritexie P_2	−36,0	P_2 : 70	tB. 6,5 aq + Liq P_2 → tB. 2,25 aq
Eutexie E_2	−37,5	E_2 : 71	Liq E_2 → tB. 2.25 aq + tB. 1.5 aq
Eutexie E_3	−47,5	E_3 : 79,5	Liq E_3 → tB. 1.5 aq + tB. 1 aq
Eutexie E_4	−49,5	E_4 : 85,5	Liq E_4 → tB. 1 aq + tB. 0,5 aq
Peritexie P_3	−66,5	P_3 : 98,5	tB. 0.5 aq + liq P_3 → tB. 0.33 aq
Eutexie E_5	−70,0	E_5 : 99	Liq E_5 → tB. 0.33 aq + $tB_{(s)}$
Transformation allotropique	−49	–	tB. 2,25 $aq_{(1)}$ → tB. 2,25 $aq_{(2)}$
Transformation allotropique	−56	–	tB. 1,5 $aq_{(1)}$ → tB. 1,5 $aq_{(2)}$
Transformation allotropique	−67	–	tB. 0,5 $aq_{(1)}$ → tB. 0,5 $aq_{(2)}$
Fusion tB. 9,75 aq	− 1		
Fusion tB. 1.5 aq	−35,5		
Fusion tB. 1 aq	−46		
Fusion tB. 0.5 aq	−43		

HYDRATE VI : tB. 0,5 H_2O. – L'hémihydrate à fusion congruente est caractérisé par l'étude de l'eutexie E_4, de la péritexie P_3 à $-66,5°C$ et de sa transformation allotropique à $-67°C$. Nous assistons à nouveau ici à la superposition de 2 phénomènes. Les points figuratifs des mélanges soumis à l'analyse thermique sont très nombreux entre 80 et 97 p. cent. Les longueurs des paliers globaux, portés en fonction de la composition, donnent le quadrilatère déporté vers le bas de la figure. Nous interprétons l'invariant à $-67°C$ comme une réaction entre phases solides. L'hémihydrate dimorphe se transformant à cette température en présence, soit du monohydrate, soit de l'Hydrate VII :

à $-67°C$

$$\text{Hydrate VI}_1\ (89\ \text{p. cent}) \rightleftarrows \text{Hydrate VI}_2 \begin{cases}\text{Hydrate V (80,4)}\\ \text{Hydrate VII (93)}\end{cases},$$

tandis qu'à $-66,5°C$ se produit la décomposition péritectique de l'Hydrate VII :

à $-66,5°C$

$$\text{Hydrate VII (93 p. cent)} \rightarrow \text{Hydrate VI (89)} + \text{Liq } P_3\ (98,5).$$

Titrant 89 p. cent de tertiobutylamine l'Hydrate VI a pour formule tB. 0,5 H_2O.

HYDRATE VII : tB. 0,33 H_2O. – L'Hydrate VII dont la composition a déjà été déduite de la peritexie P_3 est précisé par l'examen de la dernière eutexie notée sur les courbes des mélanges titrant plus de 93 p. cent d'amine

à $-70°C$

$$\text{Hydrate VII (93 p. cent)} + tB_{(s)} \rightarrow \text{Liq } E_5\ (99\ \text{p. cent}).$$

Ce dernier hydrate à 93 p. cent doit donc être formulé tB. 0,33 H_2O.

LE LIQUIDUS. – Le liquidus de ce diagramme de phases très complexe est formé de 9 parties, toutes renseignées par les températures de fin de fusion relevées sur les thermogrammes. Il comprend :

la branche de glace $Œ_1$; celle de tB. 9,75 H_2O, $E_1F_1P_1$ présentant un dôme aplati à $-1°C$;
la branche P_1P_2, lieu des solutions saturées en hémitridécahydrate;
la petite ligne P_2E_2, le long de laquelle les solutions laissent déposer tB. 2,25 H_2O;
le dôme $E_2F_2E_3$, qui culmine à $-35,5°C$, point de fusion du sesquihydrate;
le dôme $E_3F_3E_4$, avec son maximum à $-46°C$, température de fusion du monohydrate;
le dôme $E_4F_4P_3$, qui caractérise la fusion de l'hémihydrate à $-43°C$;
la petite branche P_3E_5, où l'hydrate tB. 0,33 H_2O précipite entre $-66,5$ et $-70°C$;
enfin le tronçon E_5 . tB, qui traduit le dépôt de l'amine solide.

Le tableau rassemble les coordonnées des phases en réactions invariantes.

(*) Séance du 20 mars 1978.

(1) L. CARBONNEL et J.-C. ROSSO, *J. Solid State Chem.*, 8, 1973, p. 304.
(2) L. CARBONNEL et J.-C. ROSSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1043.
(3) J. KALOUSTIAN, J.-C. ROSSO, C. CARANONI et L. CARBONNEL, *Rev. Chim. miner.*, 13, 1976, p. 334.
(4) J. C. ROSSO, C. CARANONI et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 91.
(5) G. A. JEFFREY et R. K. MACMULLAN, *Prog. Inorg. Chem.*, 8, 1967, p. 43.
(6) R. K. MACMULLAN, G. A. FEFFREY et Tr. H. JORDAN, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 1229.
(7) S. U. PICKERING, *J. Chem. Soc.*, 63, 1893, p. 141.
(8) J.-C. ROSSO, R. FAVIER et L. CARBONNEL, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 9.
(9) A. P. ROLLET et R. BOUAZIZ, *L'analyse thermique*, Masson, Paris, 1973.
(10) *Handbook of Chemistry and Physics*, 54e éd., 1973-1974, C.R.C. Press.
(11) L. CARBONNEL, *Thèse*, Paris, 17 avril 1961.

Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,
U.E.R. scientifique de Luminy,
70, route Léon-Lachamp, 13288 Marseille Cedex 2.

CHIMIE PHYSIQUE. – *Étude par résonance magnétique nucléaire du phosphore de l'interaction de la thiamine diphosphate avec l'ion magnésium.* Note (*) de **Anne-Marie Chauvet-Monges, Michèle Hadida** et **Aimé Crevat**, présentée par M. Pierre Rouard.

Les auteurs étudient par résonance magnétique nucléaire du phosphore-31 le complexe formé entre la thiamine diphosphate et l'ion magnésium. Ils notent les variations des déplacements chimiques en fonction du pH en présence et en l'absence d'ion magnésium. Les résultats obtenus semblent compatibles avec une fixation de l'ion Mg^{2+} au niveau du groupement orthophosphate en position α.

The authors have studied by phosphorus nuclear magnetic resonance (NMR) *the thiamine diphosphate-Magnesium complexe . They noted the chemical shifts as a function of* pH *in the presence and absence of the magnesium ion. The results are in good agreement with a fixation of the magnesium ion on α phosphate group.*

La thiamine diphosphate (TDP) intervient comme coenzyme dans plusieurs réactions enzymatiques et différents travaux [([1]), ([2]), ([3])] ont montré l'importance du rôle joué par le proton échangeable en C_2 du cycle thiazolium (*fig.* 1).

Fig. 1. – Formule de la thiamine diphosphate.

D'autre part ces processus enzymatiques ne peuvent se développer qu'en présence d'ions magnésium. Nous avons de ce fait entrepris l'étude de l'action que le magnésium pourrait manifester sur la molécule de TDP et dans un travail antérieur ([4]) nous avons montré que sous certaines conditions cet ion pouvait accélérer l'échange du proton thiazolique en C_2. L'interaction de TDP avec le magnésium fait intervenir la chaîne phosphorique; c'est pourquoi nous nous proposons de préciser certains points de ce phénomène par résonance magnétique nucléaire (RMN) du phosphore.

I. Matériel et méthode. – (*a*) *Réactifs.* – TDP « Fluka purissimum »; D_2O, DCl, NaOD « C.E.A. France ».

(*b*) *Appareillage et méthode.* – Le spectromètre utilisé est un appareil « Varian CFT 20 » ([5]). Les spectres sont enregistrés après 40 accumulations, la température de l'échantillon est de 30°C. On utilise un temps d'acquisition voisin de 4 s. Le découplage des protons est obtenu par irradiation par bruit. Le signal du solvant (D_2O) est pris comme signal de « lock ». Enfin, les déplacements chimiques sont mesurés par rapport à H_3PO_4 85 % utilisé en référence externe.

Les spectres sont tracés à partir de solutions 0,1 M de TDP dans D_2O. Notre but a été d'obtenir les courbes $\delta = f(\text{pH})$ pour chacun des deux atomes de phosphore de la molécule de TDP, seule et en présence de quantités équimolaires d'ions magnésium. Nous avons opéré entre pH 1,60 et 8,80. Le pH est ajusté à l'aide de solutions de DCl ou NaOD. Rappelons que dans D_2O $pD = pH_{observé} + 0,4$ ([6]).

Enfin notons que nous avons enregistré un spectre à pH 7,6 sans découplage des protons.

II. Résultats obtenus. — Le spectre obtenu se présente sous la forme de deux doublets traduisant l'existence d'un système fortement couplé de type AB (*fig.* 2). Le spectre enregistré sans découplage du proton permet d'attribuer sans ambiguïté le signal situé vers les champs forts au phosphore en position α (P_α). Les courbes $\delta = f(\mathrm{pH}_{\text{observé}})$ sont représentées sur la figure 3, les déplacements chimiques étant évalués classiquement ([7]). Comme on le voit, la courbe obtenue pour P_α montre une faible variation de δ et, en outre, on note

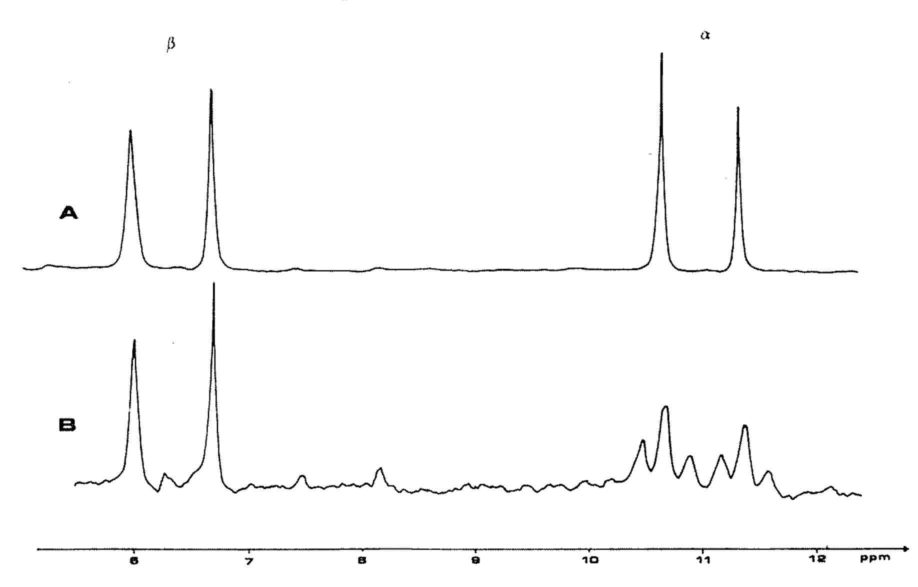


Fig. 2. — Spectre de TDP (0,1 M) enregistré à pH 7,6 dans D_2O. Largeur de balayage 300 Hz. Référence externe H_3PO_4 85 %. A, enregistrement réalisé avec découplage du proton; B, enregistrement réalisé sans découplage du proton.

qu'aux pH alcalins le déplacement chimique obtenu en présence de magnésium est nettement différent de celui enregistré en l'absence de cet ion. Par contre pour le phosphore en position β (P_β) l'amplitude de variation est grande (près de 5.10^{-6}) et à pH 8 le déplacement chimique est peu affecté par la présence de magnésium.

III. Discussion. — Le premier point que nous voulons souligner se rapporte au choix de la concentration en magnésium utilisée. Nous avons décidé d'opérer avec des concentrations équimoléculaires en TDP et en ion Mg^{2+} car un travail précédent ([4]) nous a montré que la stoechiométrie des complexes TDP-Mg est précisément de 1/1. Les courbes obtenues sont des courbes de titrations traduisant la protonation des différentes acidités. Nous noterons également le phénomène classique du déplacement de pK vers les valeurs plus basses en présence de magnésium ([8]).

Enfin il semble que l'aspect de ces courbes permette de préciser certains points relatifs à la formation du complexe TDP-Mg. Ainsi aux pH acides du fait de la protonation de la molécule, l'association entre le Mg^{2+} et la chaîne phosphorique est faible, ce qui se traduit par une quasi-identité des déplacements chimiques en présence et en l'absence de l'ion Mg^{2+} pour chacun des deux phosphores.

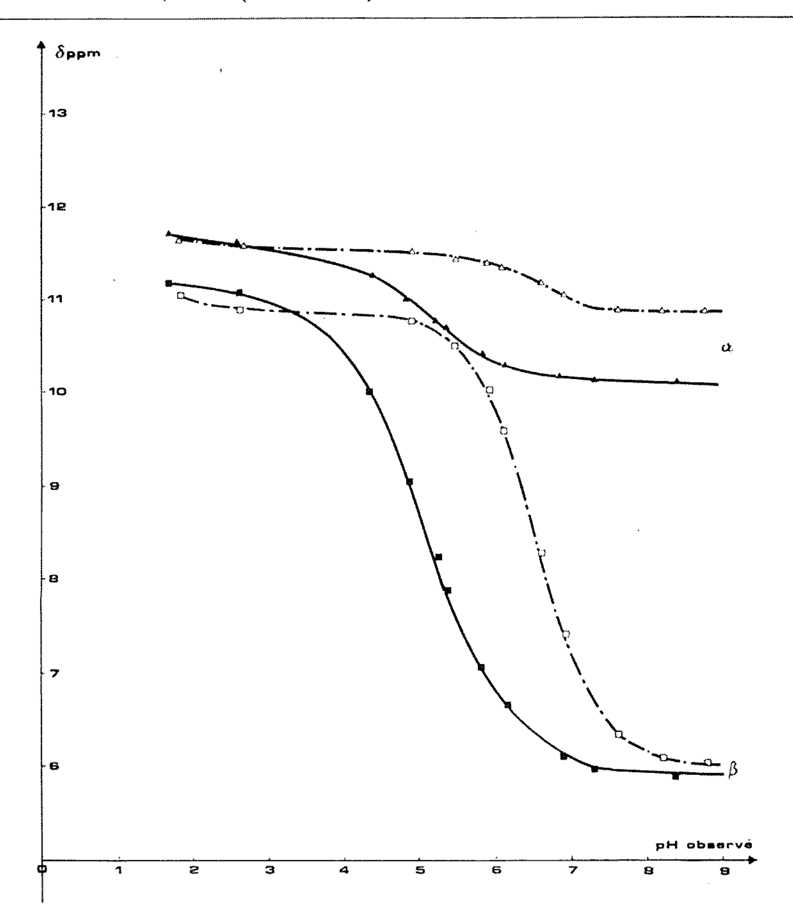


Fig. 3. – Courbes $\delta(10^{-6})=f$ (pH observé) pour les différents atomes de phosphore. TDP 0,1 M : P_α, –·△·–·△·–·△; P_β, ⊟·–·–·⊟ –·⊟·–; TDP 0,1 M + Mg^{2+} 0,1 M : P_α, –▲–▲–; P_β, –■–■–.

Par contre à pH 8,5, alors que la molécule n'est pas protonée, pour le P_β il n'existe pratiquement pas de différence entre les déplacements chimiques enregistrés pour TDP et TDP-Mg. Par contre, pour le P_α, on note une différence importante (près de 1.10^{-6}).

Par ailleurs nous menons, actuellement, une série d'expériences complémentaires en faisant varier les proportions relatives de TDP et d'ion magnésium. Les résultats déjà obtenus montrent qu'à un pH donné (pH 8,6), les variations du déplacement chimique en fonction de la concentration en Mg^{2+} sont différentes pour les deux atomes de phosphore. Les variations sont, en effet, beaucoup plus marquées pour le phosphore α. De même, nous avons noté les variations du déplacement chimique du phosphore α (δ_α) en fonction de la constante de couplage $J\,\alpha-\beta$ pour différentes concentrations en ion Mg^{2+} à un pH donné (pH = 8,6). Pour la gamme de concentrations correspondant à la formation du complexe TDP-Mg, on obtient une variation linéaire ce qui montre que δ_α et $J\,\alpha-\beta$ varient ensemble pendant la formation du complexe.

En conclusion, il semble que ces faits peuvent s'interpréter en admettant que le magnésium se lie uniquement au groupement orthophosphate en position α. Des résultats analogues ont d'ailleurs été obtenus avec certains nucléotides tel que l'acide adénosine diphosphorique [9].

(*) Séance du 20 mars 1978.

(1) R. Breslow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1762.
(2) P. Haake, L. P. Bausher et W. B. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1113.
(3) L. Ingraham et P. H. Westheimer, *Chem. and Ind.*, 1956, p. 846.
(4) J. P. Monti, M. Dell'Amico, A. M. Chauvet-Monges, J. Fournier et A. Crevat, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 285.
(5) Appareillage du service interuniversitaire de RMN (spectres enregistrés par M. R. Faure).
(6) P. K. Glasoe et F. A. Long, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 188.
(7) R. H. Bible, *Interpretation of NMR Spectra*, Plenum Press, New York, 1965, p. 82.
(8) J. C. Sari, M. Ragot et J. P. Belaich, *Biochim. Biophys. Acta*, 305, 1973, p. 1.
(9) S. Tran-Dinh et J. M. Neuman, *Nucleic Acid Research*, 4, 1977, p. 397.

Laboratoire de Physique biologique,
Faculté de Pharmacie, 27, *boulevard Jean-Moulin*, 13385 *Marseille Cedex* 4.

SPECTROCHIMIE. — *Sur le mécanisme élémentaire de réaction des atomes* N (^{4}S) et O (^{3}P). Note (*) de **Éric Dartus, Odile Dessaux, Pierre Goudmand** et **Francis Grase,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude par RPE des réactions : $N+NO \rightarrow N_2+O$ (I) et $N+O \rightarrow NO$ (II) permet d'attribuer la présence d'électrons libres à une photo-ionisation et d'exclure l'hypothèse de l'intervention de NO^+. L'analyse par spectrométrie multicanale du spectre de la réaction chimiluminescente (II) conduit à caractériser douze nouvelles émissions qui sont attribuées à la bande 5,3 du système $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$ de NO.

This work is a spectrokinetic advance of the NO *quartet formation as an intermediate species in the reaction* $N(^4S)+O(^3P) \rightarrow NO(X^2\Pi)$ (I), $O(^3P)$ *may be produced by the reaction* $N+NO \rightarrow N_2+O$.

The EPR technique allows us to assign the presence of free electrons to a photo-ionisation process and hence we exclude the hypothesis of the intervention of the reaction $N+N+NO \rightarrow N_2+NO^+ + e^-$. *Twelve new emissions are characterized by multichannel spectrometry from the spectra of the reaction* (I). *The emitting state could be assigned to* NO ($b^4\Sigma^-_{v=5}$) *which is located in the neighbourhood of the preassociation intersection from* N (^{4}S) *and* O (^{3}P) *states.*

La formation de NO à partir des atomes N (^{4}S) et O (^{3}P) suivant :

$$N(^4S)+O(^3P) \rightarrow NO(X^2\Pi) \quad (I)$$

est un processus mal connu quant à l'intervention d'états électroniquement et vibrationnellement excités de NO et aux mécanismes de leur relaxation vers l'état fondamental. Le passage intermédiaire par des états quartets de NO est postulé [(1), (2)].

La réaction des atomes d'azote et d'oxygène dans leur état fondamental peut être observée soit dans la postluminescence qui suit le passage d'un mélange d'azote et d'oxygène dans une décharge électrique, soit en additionnant NO en faible concentration aux atomes d'azote présents dans l'azote activé. Dans ce dernier cas, la réaction très rapide (3) :

$$N+NO \rightarrow N_2+O \quad (II)$$

est une source d'atomes d'oxygène à l'état fondamental susceptibles de réagir avec l'excès de N (^{4}S). En dehors de la réaction (I), une réaction

$$N+N+NO \rightarrow N_2+NO^+ + e^- \quad (III)$$

a souvent été invoquée pour expliquer des phénomènes d'ionisation dans des processus de combustion [(4), (5)]. La réalité de ce processus de génération d'électrons est très importante pour l'étude de la réaction (I) car d'une part, il impliquerait l'intervention d'intermédiaires ioniques et d'autre part, ces électrons seraient à l'origine d'un très large signal de résonance cyclotron étudié en RPE qui rendrait impossible toute tentative de détection de NO ($^4\Pi$).

Ce travail est une approche à l'étude spectrocinétique de la formation de NO quartet comme intermédiaire dans la réaction (I). L'hypothèse de la production d'électrons suivant le processus d'ionisation (III) est précisée par RPE et le spectre de la chimiluminescence de la réaction N (^{4}S) + O (^{3}P) est observé par spectrométrie multicanale dans le domaine de la transition $^4\Sigma^- \rightarrow {}^4\Pi$ où peut intervenir une préassociation à partir des atomes cités ci-dessus.

Résultats expérimentaux et discussion. — A. Le passage dans la cavité RPE d'un gaz préalablement activé (azote, hydrogène ou argon) dans une décharge électrique entraîne l'apparition d'un signal de résonance cyclotron caractéristique de la présence d'électrons libres dans le gaz. Cette observation confirme un résultat connu dans le cas de l'azote (6). L'introduction de NO dans la cavité RPE provoque une augmentation très rapide de

l'intensité du signal qui est fonction de la pression de NO. Dans le but de préciser le rôle exact de NO dans cette génération d'électrons libres, le tube à décharge est conçu de manière à ce que la cavité RPE qui sert de réacteur puisse ne pas être illuminée par la décharge. On constate alors que l'introduction de NO ne produit un accroissement d'intensité du signal cyclotron que lorsque la zone de mélange de NO avec l'azote activé est soumise aux radiations émanant de la décharge.

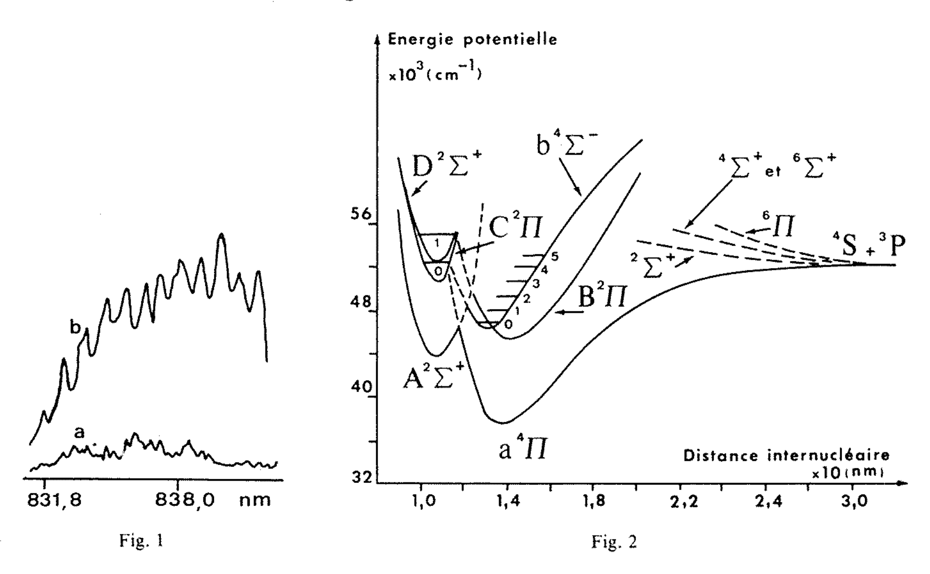


Fig. 1. — Spectres de la décharge à travers N_2 (*a*) et (N_2+O_2) (*b*).

Fig. 2. — Courbes d'énergie potentielle de NO.

Dans ces conditions, le processus de chimi-ionisation postulé par la réaction (III) ne peut être retenu, l'apparition d'électrons libres étant due à un phénomène parasite secondaire de photo-ionisation. Ce résultat confirme une interprétation suggérée par A. A. Westenberg ([7]). On peut alors exclure l'intervention de NO^+ dans le mécanisme élémentaire des réactions (I) et (II).

B. Le domaine spectral analysé lors de nos observations spectrométriques multicanales s'étale de 770 à 795 nm et de 825 à 862 nm. Les émissions caractérisées appartiennent aux systèmes $B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$ de N_2 et $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$ de NO. Pour une pression d'azote donnée (quelques Torr), l'augmentation progressive de la pression d'oxygène conduit à une luminescence dont l'évolution de coloration est la suivante : jaune, pourpre, bleue, incolore, jaune-vert ([3]). La coloration bleue correspond à une optimisation de l'observation de la transition $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$ de NO. Les bandes suivantes de ce système sont identifiées : 3,1-4,2-3,0-4,1. Ces dernières, qui présentent six têtes, ont été détectées antérieurement par des méthodes photographique [([8]), ([9])] et photo-électrique ([10]). L'attribution vibrationnelle utilisée dans ce travail est celle proposée par F. R. Gilmore ([11]). En outre, sont observées douze nouvelles émissions dont les nombres d'onde sont compris entre 11 884 et 12 021 cm^{-1} (*cf.* tableau). Dans ce domaine, l'oxygène ne donne aucune émission et le spectre de la décharge à travers l'azote seul se réduit au bruit de fond intrinsèque de la chaîne de détection (*fig.* 1). Aussi l'émetteur responsable semble devoir être la molécule NO.

TABLEAU

Nombres d'onde des nouvelles émissions.

$\bar{\nu}(cm^{-1})$...........	11884	11895	11906	11919	11933	11946
$\bar{\nu}(cm^{-1})$...........	11957	11967	11983	11995	12009	12021

L'évaluation des données spectrométriques de la bande 5,3 peut être effectuée à partir des paramètres spectroscopiques des états $b^4\Sigma^-$ et $a^4\Pi$ déduits des mesures de M. Brook et J. Kaplan ([9]) et de M. Ogawa ([8]) : les nombres d'onde des têtes de la bande 5,3 sont respectivement pour la première tête 11 881 et 11 893 cm^{-1} et pour la sixième tête 12 003 et 12 015 cm^{-1}. Toutefois l'attribution définitive de ces nouvelles émissions est délicate dans l'état actuel des connaissances relatives aux caractéristiques spectroscopiques des états quartets et du fait qu'elle implique un état énergétique voisin du domaine de prédissociation de NO ($b^4\Sigma^-$). En effet l'énergie de dissociation de NO ($X^2\Pi$) est de 52 634 cm^{-1} [([10]), ([11])] et celle correspondant à la zone d'intersection des courbes $a^4\Pi$, $b^4\Sigma^-$ et $C^2\Pi$ est voisine de 53 250 cm^{-1} ([11]). A l'aide des travaux de I. M. Campbell et coll. ([10]) d'une part, et de G. R. Möhlmann et coll. ([12]) d'autre part, il est possible de calculer une valeur approchée de l'énergie de $b^4\Sigma^-_{v'=5}$, elle correspond à la zone d'intersection précédemment citée (*fig.* 2). Selon R. A. Young et coll. ([1]) les états $C^2\Pi_{v'=0}$ et $b^4\Sigma^-_{v'<5}$ pourraient être peuplés à partir de $a^4\Pi$ par un mécanisme de préassociation. Pour la transition $C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ de NO une émission à partir du niveau $v'=1$ dont l'énergie est de 54 700 cm^{-1} (bande 1,0), c'est-à-dire supérieure à celle de $b^4\Sigma^-_{v'=5}$, est néanmoins observée ([13]).

En conclusion, l'attribution des douze émissions observées à la bande 5,3 de la transition $b^4\Sigma^- \rightarrow a^4\Pi$ de NO est une hypothèse raisonnable. La structure de cette dernière doit être normalement très différente de celle des bandes issues de niveaux vibrationnels non perturbés. Étant émise à partir de l'état $b^4\Sigma^-_{v'=5}$ de NO qui se situe dans le voisinage de l'intersection de préassociation à partir de N (^4S) et de O (^3P), son étude spectrométrique est fondamentale pour la compréhension du mécanisme de la réaction (I).

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX. — N_2, O_2, NO sont respectivement de qualité U, R et N 18 « Air Liquide ». L'excitation de N_2 (étude par RPE) ou du mélange N_2+O_2 (étude par spectrométrie multicanale) est effectuée à l'aide d'une cavité résonnante, conçue et réalisée au laboratoire ([15]), reliée à un générateur d'ondes centimétriques.

Le spectromètre RPE est du type « Varian E 109 » muni d'une cavité cylindrique TE_{011} ([14]) permettant l'introduction directe de NO à l'intérieur de la cavité.

Le spectromètre multicanal très lumineux [([16]), ([17])] est équipé d'un détecteur photo-électrique d'images comportant une photocathode S 20 dont la sensibilité est étendue dans le rouge. L'image spectrale intensifiée est accumulée sur la cible d'un tube analyseur de télévision « SEC », lue par un faisceau d'électrons lents et enregistrée dans une mémoire magnétique. Elle peut alors être exploitée au moyen d'un oscilloscope.

(*) Séance du 20 février 1978.

([1]) R. A. YOUNG et R. L. SHARPLESS, *Disc. Far. Soc.*, 33, 1962, p. 228.
([2]) I. M. CAMPBELL et S. B. NEAL, *Disc. Far. Soc.*, 53, 1972, p. 72.
([3]) A. N. WRIGHT et C. A. WINKLER, *Active Nitrogen*, Academic Press, 1968.
([4]) H. P. BROIDA et I. TANAKA, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 236.
([5]) *Progress in Reaction Kinetics*, 6, Part. 2, Pergamon Press, 1971, p. 116.

([6]) J. Y. Herry, A. Marchand, N. M. Raphalen et H. Tchen, *Méthodes Physiques d'analyses* (*G.A.M.S.*), 6, 1970, p. 60.
([7]) A. A. Westenberg, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 4809.
([8]) M. Ogawa, *Science of Light*, 2, 1953, p. 87.
([9]) M. Brook et J. Kaplan, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 1540.
([10]) I. M. Campbell et R. S. Mason, *J. of Photochemistry*, 5, 1976, p. 383.
([11]) F. R. Gilmore, *J. Quant. Spec. Rad. Transfer*, 5, 1965, p. 369.
([12]) G. R. Möhlmann et F. J. de Heer, *Chem. Phys. Letters*, 49, 1977, p. 588.
([13]) R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall, 1965.
([14]) A. Carrington, D. H. Levy et T. A. Miller, *Rev. Scient. Instrum.*, 38, 1967, p. 1183.
([15]) C. Dupret, B. Vidal et P. Goudmand, *Rev. Phys. Appl.*, 337, 1970.
([16]) M. Bridoux et M. Delhaye, *Nouvelle revue d'Optique appliquée*, 1, 1970, p. 23.
([17]) C. Dupret a collaboré à la réalisation technique de mise au point du dispositif de détection par spectrométrie multicanale.

E.D., O. D. et P. G. : *Laboratoire de Physicochimie des États excités et des Radicaux libres C 2*
F. G. : *Laboratoire Spectrochimie infrarouge et Raman, C.N.R.S. Bât. C 5,*
Université des Sciences et Techniques de Lille, B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de copolyamides alternés de l'hexaméthylène-adipamide et de ses homologues.* Note (*) de **Esmail Djodeyre, François Carrière** et **Hikaru Sekiguchi,** présentée par M. Georges Champetier.

Des diamines-diamides ont été préparés par condensation d'hexaméthylènediamine et des acides oxalique, succinique et sébacique. Ces composés ont été ensuite polycondensés avec l'adipate de *p*-nitrophényle en solution dans le trichloro-1.2.4 benzène à 100°C pour donner les copolyamides alternés correspondants. Leurs points de fusion ont été comparés par analyse thermique différentielle à ceux des homopolymères et des copolymères statistiques et ont été trouvés compris entre les points de fusion des deux homopolymères correspondants alors que les points de fusion des statistiques sont inférieurs à celui de l'homopolymère fondant le plus bas.

Some diamine-diamide type compounds were prepared by condensation of hexamethylenediamine and oxalic, succinic and sebacic acids and were polycondensed with p-nitrophenyl adipate in order to give the corresponding alternating copolyamides. Their melting points were compared by DTA *method to those of homopolymers and random copolymers. They were found between the melting points of the two corresponding homopolymers, whereas the melting points of the random copolymers are still below that of the lower-melting homopolymer.*

INTRODUCTION. — Nous avons précédemment étudié [1] les conditions de la polycondensation en solution des esters phénylés et *p*-nitrophénylé de l'acide adipique avec l'hexaméthylènediamine en vue de les appliquer à la synthèse de copolyamides à structure contrôlée. Dans la présente étude, nous avons préparé des diamines-diamides et nous les avons ensuite polycondensés en solution avec l'adipate de *p*-nitrophényle.

I. PRÉPARATION DES DIAMINES-DIAMIDES. — Nous appelons ces composés les « sesquimères » dans la présente Note.

La préparation de ces « sesquimères » a été étudiée par divers auteurs [[2], [6]].

1.1. N, N'-*bis*-(*amino*-6 *hexyl*) *oxamide* : $H_2N(CH_2)_6NHCOCONH(CH_2)_6NH_2$. — Nous avons utilisé la méthode de Chang et Vogl [5] dans laquelle nous avons seulement remplacé l'éther de pétrole par le xylène. Ainsi nous avons fait réagir l'oxalate d'éthyle sur l'hexaméthylènediamine en excès à reflux du xylène. La purification ultérieure du produit étant difficile, on le convertit en son chlorhydrate qui est recristallisé plusieurs fois dans le méthanol. Puis il est dissous dans l'eau (20 g de chlorhydrate pour 300 ml d'eau) et il est neutralisé par une solution aqueuse diluée de soude. Le « sesquimère » qui précipite est séparé par filtration puis séché sous vide. Le rendement est de 80 %.

1.2. N, N'-*bis*-(*amino*-6 *hexyl*) *succinamide* : $H_2N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_2CONH(CH_2)_6NH_2$. — Ce « sesquimère » a été préparé par deux méthodes :

(*a*) *à partir du succinate d'éthyle.* — La préparation est la même que celle de l'oxamide. Le rendement est de 70 %;

(*b*) *à partir du chlorure de succinyle.* — Nous avons utilisé la méthode de Zahn [6] qui décrit la préparation d'un « sesquimère » à partir du chlorure d'adipyle et d'hexaméthylènediamine. Le rendement est de 60 %.

Le « sesquimère » a été purifié sous forme de chlorhydrate.

Analyse ($Cl^-\,{}^+H_3N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_2CONH(CH_2)_6NH_3^+\,{}^-Cl$), calculé (%), C, 49,60; H, 9,36; N, 14,47; O, 8,26; Cl, 18,30; trouvé (%), C, 49,37; H, 9,07; N, 15,00; O, 8,90; Cl, 18,96.

1.3. N, N'-*bis*-(*amino*-6 *hexyl*) *sébacamide* : $H_2N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CONH(CH_2)_6NH_2$. — (*a*) *A partir du chlorure de sébacyle.* — Nous avons utilisé la méthode de Zahn [6] comme ci-dessus. Le rendement est de 60 %.

(*b*) Le sel 6-10 (1 mole) et l'hexaméthylènediamine (12 moles) ou l'acide sébacique (1 mole) et l'hexaméthylènediamine (12 moles) sont chauffés 15 h à 212°C sous azote. Après refroidissement, le « sesquimère » est lavé à l'eau pour éliminer l'excès d'amine. Il est ensuite dissous à 25° dans l'éthanol-95 ce qui permet de séparer les termes supérieurs qui ne sont pas solubles dans ces conditions. Les rendements sont respectivement de 70 et de 65 %. Le « sesquimère » a été purifié sous forme de chlorhydrate.

Analyse ($Cl^{-}\,{}^{+}H_3N(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CONH(CH_2)_6NH_3^{+}\,{}^{-}Cl$), calculé (%), C, 56,05; H, 10,19; N, 11,89; Cl, 15,07; O, 6,79; trouvé (%), C, 56,05; H, 10,12; N, 11,56; Cl, 15,29; O, 7,13.

Les points de fusion des « sesquimères » ont été mesurés par analyse thermique différentielle : « sesquimère » oxamide, F (°C) : trouvé, 114; littérature (5), 114-115; « sesquimère » succinamide, trouvé, 143; « sesquimère » sébacamide, trouvé, 135; littérature (4), 135.

Les spectres infrarouges de ces trois composés présentent toutes les bandes caractéristiques des amines primaires et des amides secondaires aliphatiques. En particulier, la bande amide I est située à 1 645 ± 5 cm^{-1} et la bande amide II à 1 550 cm^{-1} (1 516 cm^{-1} pour le « sesquimère » oxamide).

II. POLYCONDENSATION DES « SESQUIMÈRES ». — Les « sesquimères » ont été polycondensés en solution avec l'adipate de *p*-nitrophényle. Nous avons choisi cet ester plutôt que l'adipate de phényle parce que dans une Note précédente (1) nous avions trouvé qu'il permettait d'obtenir des polymères ayant une viscosité plus grande et que de plus les rendements en polymère étaient meilleurs.

La polycondensation est effectuée en solution dans le trichloro-1.2.4 benzène. Nous avons préféré cette technique qui permet de polycondenser à des températures relativement basses. La réaction est homogène, tout au moins au début car les monomères sont tous solubles à la température choisie (100°) dans ce solvant. Il est d'ailleurs assez bon solvant du polymère; en tout cas il le gonfle suffisamment pour que la réaction soit complète. C'est précisément ce gonflement du polyamide, dû à une rupture des liaisons hydrogène, qui conduit à des rendements élevés en polymère.

L'adipate de *p*-nitrophényle est très réactif. Sa polycondensation en solution avec les « sesquimères » peut commencer dès que la dissolution est complète à 25°C. Ogata et coll. (7) ont étudié la polycondensation de l'hexaméthylènediamine avec divers esters adipiques (sauf *p*-nitrophényle) à 30°C en solution dans différents solvants. Leurs résultats montrent que la masse moléculaire des polymères obtenus n'est pas très grande (les viscosités sont comprises entre 0,04 et 0,40 dl/g). Nous avons donc préféré polycondenser les « sesquimères » à 100°, température où la réaction est beaucoup plus rapide mais les réactions de transamidation qui conduiraient à des copolymères statistiques ne se produisent vraisemblablement pas.

Mode opératoire. — Les « sesquimères » ont été polycondensés avec l'adipate de *p*-nitrophényle à 100° sous azote en solution équimoléculaire à 0,5 mole/l dans le trichloro-1.2.4 benzène. Après refroidissement, le copolymère obtenu qui précipite est séparé par filtration, puis le *p*-nitrophénol formé est extrait au soxhlet par l'acétone pendant plusieurs heures. Il est ensuite séché sous vide. La viscosité inhérente des copolyamides a été mesurée en solution dans le *m*-crésol à 25° pour une concentration de 1 g/100 ml. Les rendements et les viscosités des copolymères obtenus sont indiqués dans le tableau I.

En utilisant la notation classique des polyamides, on peut dire que nous avons obtenu les copolymères alternés suivants : (6-6)-(6-2), (6-6)-(6-4) et (6-6)-(6-10). Nous avons mesuré

TABLEAU I

Polycondensation de l'adipate de p-nitrophényle avec les « sesquimères » en solution à 0,5 mole/l dans le trichloro-1.2.4 benzène à 100°

« Sesquimères »	Durée (h)	Viscosité inhérente (dl/g)	Rdt (%)
Oxamide	2	0,80	71
Oxamide	6	0,89	76
Succinamide	2	0,78	90
Succinamide	6	0,91	91
Sébaçamide	2	0,75	89
Sébaçamide	6	1,11	99

les températures de fusion de ces copolymères par analyse thermique différentielle. Les températures indiquées sont celles de l'intersection de la ligne de base et de la tangente à la branche basse température du pic de fusion. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Températures de fusion (°C) des copolyamides alternés, des statistiques et des homopolyamides correspondants

Polyamides	Homopolymère	Copolymère	
		Alterné	Statistique (1 : 1)
(6-6)-(6-2)	–	272	227
(6-6)-(6-4)	–	264	211
(6-6)-(6-10)	–	240	192
(6-2) [8]	320	–	–
(6-4) [9]	290	–	–
(6-6) [10]	255	–	–
(6-10) [11]	225	–	–

Les copolymères alternés se présentent sous forme d'une poudre blanche qui fond sans se dégrader tout au moins pour les copolymères (6-6)-(6-4) et (6-6)-(6-10). Le copolyamide (6-6)-(6-2) se dégrade par fusion. Les résultats du tableau II montrent que les points de fusion des copolyamides alternés sont compris entre ceux des deux homopolymères correspondants alors que les points de fusion des copolyamides statistiques sont inférieurs à celui de l'homopolyamide fondant le plus bas. Il semble donc que les copolymères alternés aient une nouvelle organisation cristalline. En particulier, l'établissement des liaisons hydrogène serait régulier pour ces copolymères à la différence du cas des statistiques.

Ces copolymères ont été étudiés par analyse thermique différentielle pour mettre en évidence les réactions de transamidation qui se produisent lorsque le polymère est chauffé au-delà de la fusion. Une autre étude, cette fois par résonance magnétique nucléaire du proton ou du carbone 13, est prévue pour examiner leur structure (alternance ou non des séquences 6-6 et 6-*n*) avant et après traitement thermique.

(*) Séance du 19 décembre 1977.

([1]) E. Djodeyre, F. Carrière et H. Sekiguchi, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 833.
([2]) H. Zahn et G. Glerstman, *Angew. Chem.*, Intern. Ed., 2, 1963, p. 410.
([3]) H. Zahn et G. Glerstman, *Angew. Chem.*, Inter Ed., 2, 1963, p. 410.
([4]) C. D. Cowell, *Chem. and Ind.*, 5, 1954, p. 577.
([5]) H. J. Chang et O. Vogl, *J. Polym. Sc.*, 15, 1977, p. 311.
([6]) H. Zahn, P. Kusch et J. Shah, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 216-217, 1967, p. 298.
([7]) N. Ogata, K. Sanui et K. Iijma, *J. Polym. Sc. Chem.*, 11, 1973, p. 1095.
([8]) W. H. Carothers, *Chem. Revs.*, 8, 1931, p. 353.
([9]) V. V. Korshak et T. M. Frunze, *Synthetic Heterochain Polyamides*, Davey-Daniel and Co, New York, 1964, p. 30.
([10]) J. R. Whinfield, *Nature*, 158, 1946, p. 930.
([11]) R. Hill, *J. Polym. Sc.*, 3, 1948, p. 609.

École supérieure de Physique et de Chimie,
Laboratoire de Physico-chimie structurale et macromoléculaire,
Laboratoire associé au C.N.R.S.,
10, *rue Vauquelin*, 75231 *Paris Cedex* 05.

CRISTALLOCHIMIE. — *Composés isomorphes de* Pb_3O_4 : *évolution des paramètres de la maille du composé* $ZnSb_2O_4$ *en fonction de la température.* Note (*) de **Jean-Raymond Gavarri,** présentée par M. Paul Laffitte.

Les structures des composés $ZnSb_2O_4$ et Pb_3O_4 sont isomorphes. L'évolution des paramètres a et c de la maille quadratique de $ZnSb_2O_4$ en fonction de la température est étudiée par diffraction de rayons X entre 295 et 5 K. Alors que Pb_3O_4 change de symétrie à 170 K, ce composé isomorphe reste quadratique jusqu'à 5 K. En outre, le tenseur de dilatation thermique est anisotrope avec un coefficient α_c pratiquement nul dans le domaine de température considéré.

Pb_3O_4 *and* $ZnSb_2O_4$ *structures are isomorphic. The evolution of* $ZnSb_2O_4$ *a and c tetragonal cell parameters with temperature, is studied by* X-*Ray diffraction from* 295 *to* 5 K. *While* Pb_3O_4 *has a symmetry change at* 170 K, *this isomorphic compound remains tetragonal to* 5 K. *Furthermore, the thermal expansion tensor is anisotropic, with an* α_c *coefficient almost zero in the temperature range considered. An explanation of this result is proposed.*

I. Introduction. — Le composé $ZnSb_2O_4$ a déjà fait l'objet d'une étude cristallographique par Sven Ståhl ([1]). Cet oxyde fait partie d'une famille d'isomorphes de formule générale MeX_2O_4 où Me désigne successivement Zn^{II}, Mn^{II}, Mg^{II}, Co^{II}, Ni^{II} et Fe^{II}, et où X désigne l'un des éléments Sb^{III} ou As^{III}. Leur maille est quadratique et leur groupe spatial de symétrie est le groupe $P\,4_2/m\,b\,c$ (D_{4h}^{13}). Ces structures sont toutes isomorphes de celle de l'oxyde Pb_3O_4. L'étude de l'évolution structurale de cet oxyde [([2]) à ([5])] a permis de déterminer l'évolution du tenseur de dilatation thermique, de décrire et de préciser le mécanisme de la transition structurale dont il est l'objet à 170 K. Nous donnons ici les premiers résultats concernant l'évolution structurale de $ZnSb_2O_4$.

II. Résultats expérimentaux. — Le composé $ZnSb_2O_4$ a été préparé à partir d'un mélange stœchiométrique de poudres d'oxyde de zinc ZnO et d'antimoine Sb_2O_3 ([1]) : le mélange est maintenu à 500°C pendant 30 h dans un four sous atmosphère d'azote. Le diagramme de diffraction de rayons X réalisé à partir du produit final obtenu correspond bien à la structure quadratique annoncée par ([1]) : aucune raie de diffraction de ZnO ou de Sb_2O_3 n'est détectée. Le calcul des paramètres a et c a été effectué par moindres carrés à partir de huit raies de diffraction dont l'évolution des positions angulaires a été définie par des enregistrements effectués à huit températures situées entre 295 et 5 K. L'appareillage de diffraction utilisé est le goniomètre prototype du laboratoire auquel a été adjoint un système à anticathode tournante permettant l'utilisation d'un monochromateur tout en conservant une intensité diffractée importante. La mesure des positions angulaires des pics de Bragg peut être obtenue avec une précision relative de $\pm 2.10^{-3}$ °θ. Le cryostat utilisé permet d'atteindre la température de l'hélium liquide.

Le diagramme enregistré à 5 K a montré qu'aucune transition du type de celle observée lors de l'étude de Pb_3O_4 n'intervient entre 295 et 5 K. Le tableau donne les valeurs affinées des paramètres a et c pour chacune des huit températures considérées.

Tableau

T(K)	295,0	255,7	218,6	191,8	151,0	114,4	77,7	5,0
a(Å)	8,5111	8,5076	8,5039	8,5016	8,4990	8,4966	8,4930	8,4893
c(Å)	5,9277	5,9275	5,9271	5,9267	5,9277	5,9278	5,9269	5,9274

La figure permet de représenter l'évolution des paramètres a et c en fonction de la température. Nous avons supposé pour α_a une loi d'évolution linéaire entre 5 et 295 K :

(1) $$\alpha_a = \alpha_a^0 + \alpha' . T = (1/a) . (da/dT)$$

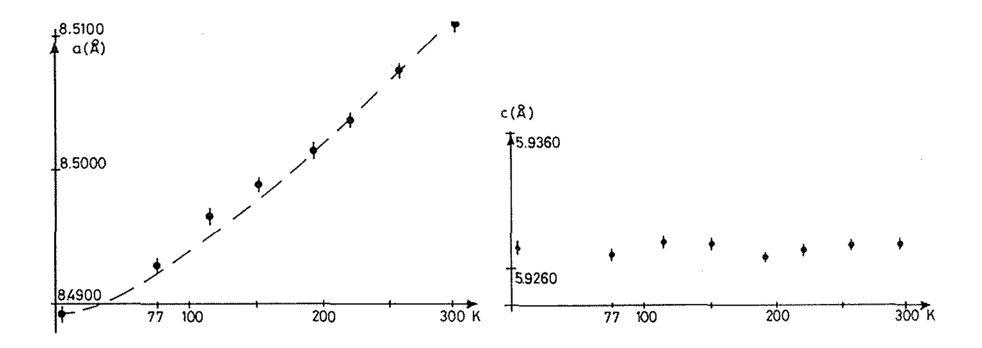
D'où :

(2) $$a(T) = a_0 . \exp(\alpha_a^0 T + (\alpha'/2) . T^2).$$

Une méthode d'affinement par moindres carrés a permis d'ajuster la fonction (2) aux points du graphe $\text{Log}\, a = f(T)$, avec

$$\alpha_a^0 = (6{,}7 \pm 1) . 10^{-6} \qquad \text{et} \qquad \alpha' = (15{,}0 \pm 5) . 10^{-9}.$$

On peut calculer, à 250 K, une valeur de α_a égale à $10{,}9 . 10^{-6}$. Les valeurs des coefficients α_a^0 et α' ne représentent au voisinage de 5 K qu'une approximation de la loi d'évolution : en effet, les coefficients α tendent vers zéro lorsque la température se rapproche du zéro Kelvin,



ce que n'exprime pas la loi d'évolution expérimentale $\alpha_a(T)$ trouvée ici. Les huit valeurs de c définissent un coefficient α_c égal à $(0{,}5 \pm 1{,}0) . 10^{-6}$, c'est-à-dire nul ou très faible. On en déduit la loi de variation du coefficient de dilatation volumique

$$\alpha_V = 2 . \alpha_a + \alpha_c = (13{,}9 \pm 2) . 10^{-6} + (30{,}0 \pm 10{,}0) . 10^{-9} . T$$

A 250 K ce coefficient vaut $\alpha_V = (22{,}4 \pm 4{,}5) . 10^{-6}$.

III. Discussion. — Pour Pb_3O_4, les coefficients α_a et α_c mesurés entre 225 et 300 K dans la phase quadratique, valent [(2), (5)] :

$$\begin{array}{l} \alpha_a = (6{,}0 \pm 1{,}0) . 10^{-6} \\ \alpha_c = (6{,}8 \pm 1{,}0) . 10^{-6} \end{array} \Rightarrow \alpha_V = (18{,}8 \pm 3) . 10^{-6}.$$

Ce dernier coefficient est du même ordre de grandeur que celui observé entre 200 et 295 K pour $ZnSb_2O_4$ pour lequel $\alpha_V = 22{,}4 . 10^{-6}$ à 250 K. Par contre, la dilatation thermique qui était pratiquement isotrope pour Pb_3O_4, est fortement anisotrope pour $ZnSb_2O_4$ avec $\alpha_c = 0$.

Or, nous avons constaté l'absence de transition cristallographique à basse température pour $ZnSb_2O_4$: d'après la description faite du mécanisme de la transition de Pb_3O_4 (5), il faut en conclure que les atomes Sb^{III}, analogues de Pb^{II}, ne sont pas suffisamment rapprochés dans cette structure pour bloquer la contraction thermique à une température donnée T_c.

lorsque la température T diminue, et induire ainsi le changement de symétrie quadratique → orthorhombique : plus précisément l'extension spatiale des paires d'électrons non liés E de chaque atome Sb^{III} est insuffisante pour provoquer ce blocage, contrairement à celles des paires E des Pb^{II}, ([6]), responsables de la transition à 170 K de Pb_3O_4. On sait par ailleurs que les valeurs des coefficients de dilatation thermique sont reliées à la forme que prend le potentiel dans une direction donnée de l'espace ([7]). La valeur du coefficient de dilatation linéaire α_a dans la direction **a** est plus importante pour $ZnSb_2O_4$ que pour Pb_3O_4 : cela s'explique par une forme plus élargie et sans doute asymétrique du potentiel pour $ZnSb_2O_4$. Rappelons ici que, pour Pb_3O_4, une diminution notable de α_V a été observée lorsque la température se rapproche par valeurs supérieures de la température de transition $T_c = 170$ K : cette diminution peut s'expliquer par l'augmentation importante des interactions entre paires au voisinage de la transition, qui finissent par bloquer la contraction globale dans le plan (**a**, **b**).

Dans le cas de $ZnSb_2O_4$, la forte dilatation observée dans le plan (**a**, **b**) induirait pour le coefficient α_c une valeur plus faible et ici nulle. Un comportement analogue des coefficients de dilatation thermique de la phase orthorhombique de Pb_3O_4 a été constaté [([2]), ([5])]. Lorsque T diminue, la structure se contracte parallèlement au plan (**a**, **b**) avec un coefficient $\alpha_a + \alpha_b$ deux fois plus important que celui de la phase quadratique ([8]) et le coefficient α_c devient négatif : α_V garde sensiblement la valeur qu'il avait dans la phase quadratique. On peut établir un parallèle avec l'étude de la dilatation thermique anisotrope effectuée par les auteurs ([9]) sur la cémentite Fe_3C et commentée récemment ([10]). Ces auteurs trouvent pour les coefficients α_a, α_b, α_c, des expressions telles que

$$\alpha_a + \alpha_b = 5{,}09 \,.\, 10^{-6} + 54{,}8 \,.\, 10^{-9}\, t\,(^\circ\mathrm{C}),$$
$$\alpha_c = 13{,}5 \,.\, 10^{-6} + 4{,}2 \,.\, 10^{-9}\, t\,(^\circ\mathrm{C}).$$

Nous en déduisons en particulier :

$$\alpha_V = 18{,}59 \,.\, 10^{-6} + 59{,}0 \,.\, 10^{-9}\, t\,(^\circ\mathrm{C}).$$

La loi de variation trouvée pour le coefficient α_V de $ZnSb_2O_4$ entre 5 et 295 K est caractérisée par un coefficient α' d'un ordre de grandeur comparable à celui calculé pour la cémentite Fe_3C. L'anisotropie du tenseur de dilatation thermique de ce composé peut être expliquée ainsi ([10]) : dans le plan (**a**, **b**) existe une succession continue de liaisons Fe—C, rigides; parallèlement à l'axe **c**, orthogonal au plan (**a**, **b**), existe une alternance de liaisons rigides Fe—C et de liaisons métalliques plus souples Fe—Fe. Par conséquent, le potentiel est beaucoup plus large et asymétrique dans la direction de l'axe **c** que dans le plan (**a**, **b**) : il en résulte un coefficient α_c nettement supérieur à chacun des coefficients α_a ou α_b conformément aux résultats expérimentaux ([8]).

Dans $ZnSb_2O_4$ comme dans Pb_3O_4, les liaisons rigides sont, dans la direction de l'axe **c**, disposées en chaînes continues, alors que dans le plan (**a**, **b**), la cohésion entre motifs rigides $(Zn^{II}(Sb^{III})_2O_4)$ ou $(Pb^{IV}(Pb^{II})_2O_4)$ est assurée par des liaisons souples ([5]) : cette disposition anisotrope de liaisons rigides induit donc des valeurs α_a supérieures à α_c, *a priori*. Dans le cas particulier de Pb_3O_4 l'action des électrons non liés E est de rendre plus étroit et sans doute plus symétrique le potentiel dans le plan (**a**, **b**) : il en résulte une valeur de α_a observée dans Pb_3O_4 inférieure à celle α_a, observée dans $ZnSb_2O_4$.

(*) Séance du 20 mars 1978.

(1) SVEN STÅHL, *Arkiv för Kemi, mineral. o. geologi*, 17 B. n° 05, 1943.

(2) P. GARNIER, G. CALVARIN et D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.*, 16, 1976, p. 55-62.

(3) J. R. GAVARRI et D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.*, 13, 1975, p. 252.

(4) J. R. GAVARRI, G. CALVARIN et D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.*, 14, 1975, p. 91.

(5) J. R. GAVARRI, D. WEIGEL et A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.*, 23, 1978, p. 327-339.

(6) J. GALY, G. MEUNIER, St. ANDERSSON et A. ASTROM, *J. Solid State Chem.*, 13, 1975, p. 142-159.

(7) Si l'on note $U(x-x_0)$ le développement limité du potentiel au voisinage du minimum (x_0), on peut écrire :

$$U(x-x_0)=1/2 \cdot k \cdot (x-x_0)^2 - 1/3 \cdot \nu \cdot (x-x_0)^3 \ldots$$

cf. KITTEL, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 1970, p. 184. Le calcul de $\langle x-x_0 \rangle$ montre que : $\langle x-x_0 \rangle = (\nu/k^2) \cdot k_B \cdot T$, où k_B est la constante de Boltzman. On montre ainsi que α dépend de la courbure (k) de la parabole osculatrice en $x=x_0$ et du terme ν définissant l'asymétrie de la courbe de potentiel au voisinage de $x=x_0$. Ce calcul n'est plus valable lorsque T tend vers zéro.

(8) Cette propriété observée expérimentalement a été par la suite justifiée par le calcul : J. R. GAVARRI, P. GARNIER et D. WEIGEL, *Ordre et désordre dans les solides*, (*Colloque international C.N.R.S.*, juillet 1977, E.N.S.C. Paris); J. R. GAVARRI, *J. Phys.* (soumis pour publication en juillet 1977).

(9) J. C. GACHON et B. SCHMITT, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 428.

(10) D. WEIGEL, P. GARNIER et J. F. BERAR, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 385.

École centrale des Arts et Manufactures,
Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (E.R.A. au C.N.R.S.),
Grande Voie des Vignes, 92290 Châtenay-Malabry.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Évidence spectrale d'une cationotropie photo-activée dans des solutions des dérivés cuivrés des esters acétylacétique et benzoylacétique.* Note (*) de **Peter Markov, Ivan Petkov** et **Christo Ivanov,** présentée par M. Henri Normant.

L'influence de la lumière ultraviolette sur les chélates de cuivre de l'acétylacétate et du benzoyl-acétate d'éthyle en solution heptanoïque est poursuivie par voie spectroscopique. Une transformation réversible, laissant supposer la présence d'une cationotropie photo-activée, est constatée.

Influence of ultraviolet light on copper chelates of acetylacetate and benzoylacetate of ethyl in heptanoic solution is followed by spectroscopy. A reversible transformation is apparent, leading us to assume the presence of a photo-active cationotropy.

L'action de la lumière ultraviolette et la γ-radiation sur l'équilibre céto-énolique dans des solutions des composés β-dicarbonylés fut l'objet des études antérieures [(1) à (8)].

La cationotropie dans des solutions chloroformiques du sel de magnésium de l'ester acétylacétique, établie au moyen de la spectroscopie infrarouge [(9), (10)] et confirmée sur d'autres exemples [(11), (12)], nous a incités à étudier l'influence de la lumière ultraviolette également sur les chélates métalliques des composés β-dicarbonylés. Cette Note contient certains des résultats obtenus en soumettant à l'irradiation les chélates de cuivre de l'acétyl-acétate et du benzoylacétate d'éthyle. Contrairement aux dégradations réductives, qui ont

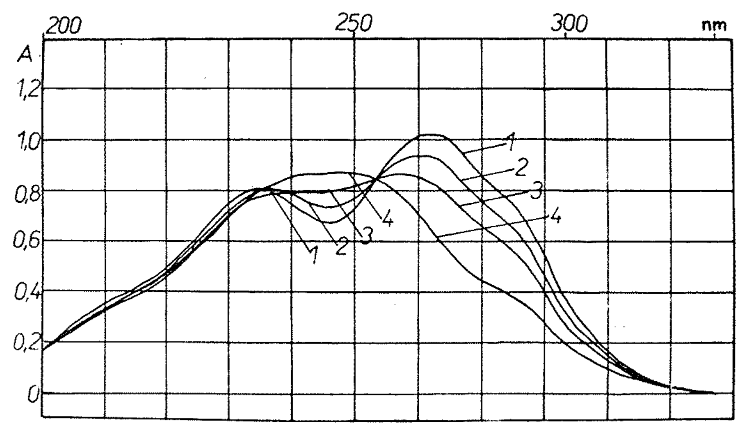


Fig. 1

été observées après des irradiations prolongées (13), nous avons trouvé que les irradiations brèves de leurs solutions dans un hydrocarbure provoquent une transformation réversible.

A la figure 1 sont montrés les spectres électroniques de la solution heptanoïque ($0,5 . 10^{-4}$ mole/l) du chélate de cuivre de l'ester acétylacétique relevés au cours des différents intervalles de temps après sa dissolution. On voit qu'aussitôt après la dissolution, la caractéristique spectrale présente un maximum à 270 nm et une inflexion à 285 nm (courbe 1). Avec le temps il se forme un maximum d'absorption nouveau à 252 nm.

Conformément (14) les solutions aqueuse et aquo-éthanolique du sel de cuivre de l'ester acétylacétique se caractérisent par une bande à 272 nm. D'autre part dans du chloroforme le même sel présente un spectre ultraviolet avec le maximum d'absorption à 254 nm (15).

Sous l'action de la lumière monochromatique (254 nm), une solution ($0,5.10^{-4}$ mole/l) du sel de cuivre de l'ester acétylacétique, équilibré par un séjour dans le noir pendant 24 h, a montré un abaissement considérable de l'intensité de la bande avec maximum à 253 nm (*fig.* 2). Comme on voit sur la figure 3, l'abaissement est proportionnel à la durée de l'irradiation.

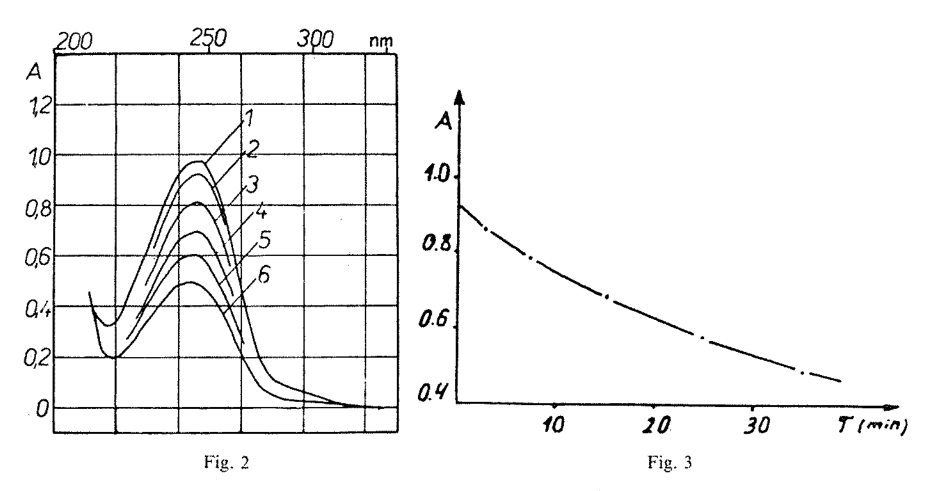


Fig. 2

Fig. 3

L'étude spectrophotométrique de la solution irradiée après l'arrêt de l'action de la lumière a montré qu'il s'y déroule un processus de rétablissement de la concentration de la forme liée avec le maximum d'absorption à 253 nm.

Les spectres infrarouges de la solution dans l'heptane du chélate de cuivre ($2,5.10^{-3}$ mole/l) de l'ester acétylacétique, avant et après l'irradiation, sont présentés sur la figure 4 (4 *a* et 4 *b*).

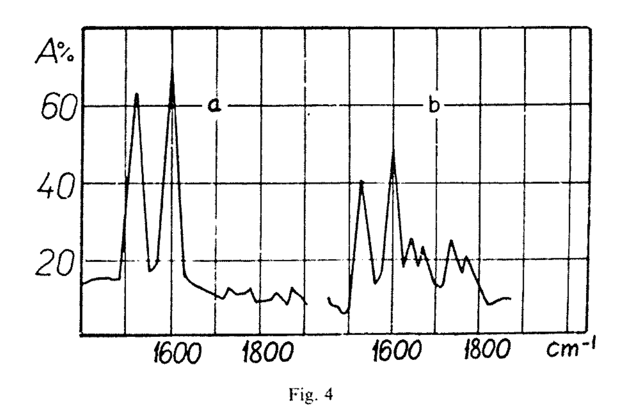


Fig. 4

Les modifications dans le spectre ultraviolet de la solution dans l'heptane ($0,5.10^{-4}$ mole/l) du dérivé de cuivre de benzoylacétate d'éthyle qui se produisent en résultat de l'irradiation avec une lumière monochromatique (313 nm) sont données sur la figure 5.

Elles sont ramenées à l'abaissement de l'intensité de la bande à 290 nm et un rehaussement du maximum d'absorption à 250 nm. Il est évident qu'en résultat de l'irradiation, tout comme

dans l'exemple antérieur, il se réalise une transformation du sel initial, ayant aussi un caractère réversible.

Les données obtenues n'autorisent pas que l'on donne une explication univoque à l'influence observée de l'irradiation ultraviolette sur les sels de cuivre des β-cétoesters étudiés. On est fondé à admettre qu'un processus analogue à la cétonisation photo-initiée des composés β-dicarbonylés [(1) à (8)] se déroule. Particulièrement caractéristique en ce sens s'avère le mode similaire par lequel se manifestent les modifications dans les caractéristiques spectrales ultraviolettes des composés β-dicarbonylés et de leurs dérivés de cuivre.

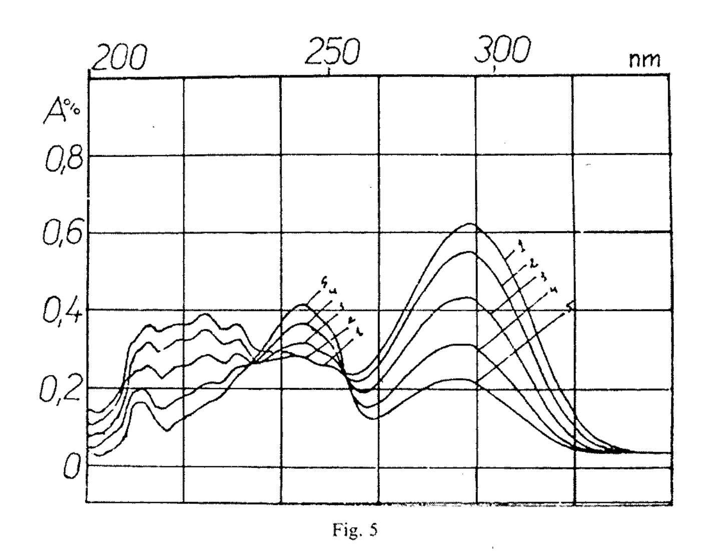


Fig. 5

Des modifications semblables ont été observées dans les caractéristiques spectrales infrarouges. L'irradiation ultraviolette occasionne un abaissement de l'intensité des bandes caractéristiques pour la forme chélate (1 600 et 1 535 cm^{-1}) et, en même temps, apparaissent des maximums d'absorption, qui correspondent aux formes énolate (1 630 et 1 650 cm^{-1}) et carbeniate (1 720 et 1 735 cm^{-1}) (9) (*fig.* 4).

Les résultats de ces recherches laissent supposer que, comme dans les solutions du sel de magnésium de l'ester acétylacétique [(9), (10)], dans les solutions des chélates de cuivre étudiées il existe un équilibre entre les formes chélate, carbéniate et énolate, qui sous l'influence de la lumière ultraviolette monochromatique tend vers les deux dernières.

Des recherches plus approfondies de l'effet de la lumière ultraviolette portant sur d'autres dérivés métalliques des composés β-dicarbonylés sont en cours.

(*) Séance du 13 mars 1978.

(1) P. Markov, L. Shishkova et Z. Zdravkova, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4017.
(2) P. Markov, L. Shishkova et A. Radushev, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 3203.
(3) P. Markov et E. Radeva, *J. Photochem.*, 4, 1975, p. 179.
(4) F. Fratev, P. Markov et R. Vasileva, *Izv. Otd. Khim. Nauki B.A.N.*, 7, 1974, p. 737.
(5) P. Markov et F. Fratev, *Comptes rendus Acad. Bulg. Sc.*, 28, 1975, p. 771.
(6) P. Markov et I. Petkov, *Tetrahedron*, 33, 1977, p. 1013.
(7) F. Fratev, N. Getoff et P. Markov, *Comptes rendus Acad. Bulg. Sc.*, 30, 1977, p. 241.
(8) P. Markov, I. Petkov et D. Jeglova, *J. Photochem.* (in press).

(9) P. MARKOV, Chr. IVANOV et M. ARNAUDOV, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 2987.

(10) B. JORDANOV, Chr. IVANOV, M. ARNAUDOV et P. MARKOV, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 1518.

(11) I. U. BELAVIN, D. H. NGUEN, A. N. TVORGOV, U. I. BAUKOV et I. F. LUTZENKO, *J. Gen. Chem. (russ)*, 40, 1970, p. 1065.

(12) A. B. BOGATSKI, T. K. TCHOUMATTCHENKO, A. E. KOJOUHOVA et M. B. GRENADIROVA, *J. Gen. Chem. (russ)*, 42, 1972, p. 403.

(13) H. D. GAFNEY et R. L. LINTVEDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1623.

(14) O. NEILANDS et G. VANAGS, *Usp. Chem. (russ)*, 28, 1959, p. 436.

(15) R. L. BELFORD, A. E. MARTELL et M. CALVIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1956, p. 11.

Chaire de Chimie organique, Faculté de Chimie,
Université de Sofia, Bulgarie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Benzamidines allophanoylées et phényldioxotétrahydro s-triazines N-substituées.* Note (*) de **André Étienne, Georges Lonchambon, Jacques Roques, Bernard Lemmens** et **François Pintard**, présentée par M. Henri Normant.

Les dialkyl-2.4 allophanoyl benzimidates d'éthyle, obtenus par réaction des isocyanates d'alkyles avec le benzimidate d'éthyle, se transforment, avec l'ammoniac, en N-(dialkyl-2.4 allophanoyl) benzamidines et celles-ci fixent encore les isocyanates précités pour donner les N-carbamoyl N'-allophanoyl benzamidines correspondantes. Ces amidines se cyclisent facilement par chauffage, en alkyl-3 phényl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 (ou 2.3.4.5) triazines-1.3.5 avec départ, pour les premières, d'alkylamine et, pour les secondes, de dialkyl-1.3 urées.

2,4-*Dialkylallophanoyl ethylbenzimidates, obtained by the reaction of alkylisocyanates with ethylbenzimidate, give, with ammonia,* N-(2,4-*dialkylallophanoyl*) *benzamidines and these compounds give again, with isocyanates,* N-*carbamoyl* N'-*allophanoyl benzamidines. The two kinds of amidines are cyclized by heating, into 3-alkyl 6-phenyl 2,4-dioxo* 1,2,3,4 (*or* 2,3,4,5)-*tetrahydro* 1,3,5-*triazines, with loss of alkylamines and* 1,3-*dialkylureas.*

Après avoir décrit la préparation de certaines *s*-triazines par cyclisation de benzamidines N,N'-biscarbamoylées ([1]), nous signalons maintenant une autre méthode de synthèse de ces mêmes triazines à partir de benzamidines N-allophanoylées.

Les réactifs de base sont les alkyl (phényl)-2 alkyl (phényl)-4 allophanoyl benzimidates d'éthyle, **3**, que nous avons déjà obtenus ([2]) par fixation des isocyanates d'alkyles ou de phényle, à 120° (5 à 15 h), sans solvant, sur les alkyl (phényl) carbamoyl benzimidates d'éthyle, **2**, composés eux-mêmes préparés par réaction, à 50° (15 h), sans solvant, des isocyanates de méthyle, d'éthyle, d'allyle ou de phényle avec le benzimidate d'éthyle, **1**. On précise que la réaction des isocyanates sur les benzimidates carbamoylés **2** fournit des benzimidates allophanoylés dont les substituants sur les deux azotes sont les mêmes, **3** *a* à **3** *d*, ou différents, **3** *e* à **3** *i*, suivant que les isocyanates utilisés sont identiques ou non à ceux qui ont donné les benzimidates carbamoylés. Les préparations des composés **3**,N-substitués par des groupes différents, ont été limitées, d'une part, aux produits **3** *e*, **3** *f*, **3** *h* qui proviennent du dérivé N-méthylcarbamoylé **2** *a* et des isocyanates d'éthyle, d'allyle ou de phényle et, d'autre part, aux produits **3** *g* et **3** *i* de la réaction des dérivés carbamoylés **2** *c* et **2** *d* avec l'isocyanate de méthyle. L'éthyl-2 méthyl-4 allophanoyl benzimidate d'éthyle, que l'on aurait dû obtenir avec $OCNCH_3$ et le benzimidate éthylcarbamoylé **2** *b*, ne se forme pas en raison de l'échange fonctionnel éthyle → méthyle car on isole un mélange des benzimidates diméthyl-2.4 et méthyl-2 éthyl-4 allophanoylés **3** *a* et **3** *e*.

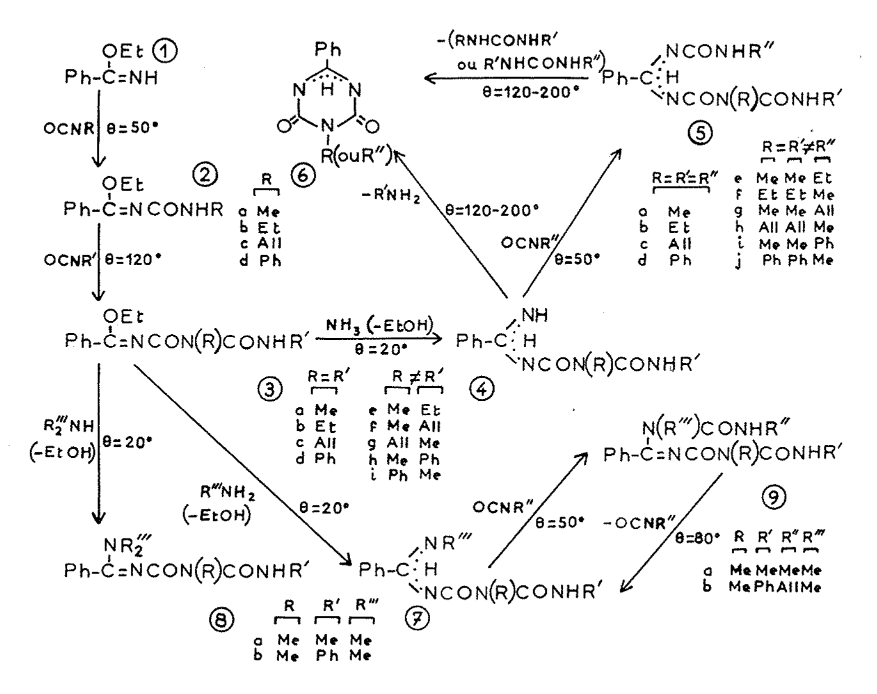
Les produits **3** ont été traités ensuite par l'ammoniac et les amines en vue d'obtenir des benzamidines N-allophanoylées **4, 7, 8,** susceptibles d'être transformées en *s*-triazines **6.**

L'ammoniac, à la température ordinaire, dans l'alcool (5 h) fournit, avec les composés **3** (Rdt 90 %), les N-[dialkyl (diphényl)-2.4 et alkyl (phényl)-2 alkyl (phényl)-4 allophanoyl] benzamidines, **4** *a* à **4** *i*. Au passage, mentionnons que le produit **4** *a* avait déjà été obtenu par l'un de nous, d'une autre manière, à savoir l'action de la benzamidine sur la diméthyl-3.5 trioxo-2.4.6 perhydro-oxadiazine-1.3.5 ([3]).

On a vérifié, à titre d'exemple, que la méthylamine et la diméthylamine donnent, dans des conditions identiques, avec les benzimidates allophanoylés **3** *a* et **3** *h*, les benzamidines correspondantes **7** *a* et **8** *a*, d'une part, et **7** *b* et **8** *b*, d'autre part (Rdt 80 %).

Comme prévu, les benzamidines N-monosubstituées **4** et N,N'-disubstituées **7** sont capables de fixer une autre mole d'isocyanate (Rdt 70 %), sans solvant, à 50° (15 h), pour donner les produits **5** et **9**, alors que les benzamidines N[1], N[1], N[2]-trisubstituées **8** ne réagissent pas.

En effet, les benzamidines N-allophanoylées **4** *a*, **4** *b*, **4** *c*, **4** *d* fournissent respectivement avec les isocyanates de méthyle, d'éthyle, d'allyle et de phényle, dans les conditions indiquées ci-dessus, les N-carbamoyl N'-allophanoyl benzamidines à trois substituants identiques **5** *a*, **5** *b*, **5** *c*, **5** *d*. Parmi les multiples produits à substituants différents susceptibles d'être obtenus, quelques-uns seulement ont été préparés à titre d'exemple. A partir de la benzamidine diméthylallophanoylée **4** *a* et des isocyanates d'éthyle, d'allyle et de phényle, on obtient les dérivés N-carbamoylés correspondants **5** *e*, **5** *g*, **5** *i*; d'une manière analogue, les benzamidines diéthyl, diallyl et diphényl-allophanoylées **4** *b*, **4** *c*, **4** *d* et l'isocyanate de méthyle fournissent les dérivés N-méthylcarbamoylés **5** *f*, **5** *h*, **5** *j*.



Il est à remarquer que la structure des benzamidines **5**, **4** et **7**, caractérisée par un hydrogène amidinique fixé à l'un ou à l'autre des deux azotes géminés, peut donner lieu à l'existence de deux formes tautomères prototropiques, en équilibre, déjà signalées [1] avec les benzamidines carbamoylées mais l'étude détaillée de cet équilibre n'a pas été entreprise.

Pour en terminer avec l'addition des isocyanates aux benzamidines, signalons que cette réaction est possible avec les N-méthyl N'-allophanoyl benzamidines **7**. En particulier, $OCNCH_3$ donne, avec **7** *a*, la N[1]-méthyl N[1]-méthyl-carbamoyl N[2]-(diméthyl-2.4 allophanoyl) benzamidine, **9** *a*. De même, le dérivé **9** *b*, possédant trois substituants qui proviennent de trois isocyanates différents, est obtenu par action de $OCNCH_2CH=CH_2$ sur le composé **7** *b*. Les produits **9**, à la différence des composés **7** et **8**, sont instables car ils redonnent, par ébullition dans le benzène (10 h), l'isocyanate et le réactif **7** qui leur ont donné naissance.

Les benzamidines N-allophanoylées **4** et leurs dérivés carbamoylés **5** se comportent autrement que les produits précédents car ils se transforment, sous l'effet de la chaleur, en triazines **6**, réactions sur lesquelles on donnera quelques détails ci-après.

Ainsi, les composés **4** *a*, **4** *b*, **4** *c* se cyclisent (Rdt 75 %) par perte de méthyl (éthyl, allyl) amine (1 mol), à l'ébullition dans le toluène (10 à 20 h), en les méthyl (éthyl, allyl)-3 phényl-6 dioxo-2.4 tétrahydro-1.2.3.4 (ou 2.3.4.5) triazines-1.3.5, **6** *a*, **6** *b*, **6** *c*. Dans les mêmes conditions, **4** *e* et **4** *f* perdent respectivement une mole d'éthylamine et d'allylamine pour fournir la triazine N-méthylée **6** *a*, alors que **4** *g* se cyclise en la triazine N-allylée **6** *c* par perte de méthylamine. Il importe de signaler que les cyclisations de **4** *a*, **4** *e* et **4** *f* en **6** *a*, de **4** *b* en **6** *b* et de **4** *c* et **4** *g* en **6** *c*, particulièrement faciles, sans produits de dégradation, sont bien préférables à celles des N,N'-*bis* (alkylcarbamoyl) benzamidines décrites antérieurement [1] qui aboutissent aux mêmes triazines, **6** *a*, **6** *b*, **6** *c*. Quant aux dérivés phényl et diphénylallophanoylés **4** *h*, **4** *i* et **4** *d*, ils ne subissent aucun changement dans ces conditions.

Cependant, la triazine **6** *d* a pu être obtenue (Rdt 60 %) par chauffage à 200° (2 h), sous pression réduite d'azote, des composés **4** *i* et **4** *d*, par départs respectifs de méthylamine et d'aniline. Cette méthode peut être appliquée d'ailleurs à tous les dérivés allophanoylés **4** *a* à **4** *i* pour donner les triazines **6** mentionnées ci-dessus. Il est à noter encore que le composé **6** *d* a été préparé récemment par une autre voie [4], plus complexe que celle qui est indiquée ici.

Enfin, la dernière méthode, permettant d'obtenir les triazines **6**, consiste à chauffer, sous pression réduite d'azote, à 200° (2 h), ou mieux, dans l'éthanol, sous pression, à 120° (5 h), les produits N-carbamoylés N'-allophanoylés **5**. On obtient de cette manière (Rdt 60 %), à partir des dérivés à substituants identiques **5** *a* à **5** *d*, les triazines **6** *a* à **6** *d*, associées aux diméthyl (éthyl, allyl, phényl)-1.3 urées, formées aussi au cours de la transformation. Avec les produits à substituants différents, **5** *g*, **5** *h*, **5** *j*, on observe la formation des triazines **6** *c* et **6** *d*, N-substituées par le groupe R'' qui provient du carbamoyle, avec libération des diméthyl (diallyl, diphényl)-1.3 urées (RNHCONHR') provenant de l'allophanoyle. Au contraire, **5** *i* donne la triazine N-méthylée **6** *a* et la méthyl-1 phényl-3 urée (R'NHCONHR''). Quant aux dérivés **5** *e* et **5** *f*, ils se transforment selon les deux processus précédents pour conduire à des mélanges de produits : **5** *e* donne les triazines **6** *a* et **6** *b* avec de la diméthyl-1.3 urée et de la méthyl-1 éthyl-3 urée; **5** *f* fournit les mêmes triazines, associées à la diéthyl-1.3 urée et à la méthyl-1 éthyl-3 urée.

L'extension de ces recherches à la préparation d'alkylamidines carbamoylées et allophanoylées, ainsi que l'étude des possibilités de transformation de ces composés en triazines, font l'objet de travaux en cours.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS. — Les structures sont conformes aux spectres de RMN et aux compositions déduites de l'analyse élémentaire :

N-*(alkyl ou phényl-2 alkyl ou phényl-4 allophanoyl) benzamidines*, **4**. — Diméthyl-2.4, $C_{11}H_{14}N_4O_2$, F_{inst} 182-184° (C_6H_6), F 180° (EtOH) [3], **4** *a*. Diéthyl-2.4, $C_{13}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 174-176° (C_6H_6), **4** *b*. Diallyl-2.4, $C_{15}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 98-100° (*i*-PrOH + ligroïne), **4** *c*. Diphényl-2.4, $C_{21}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 198-200° (*i*-PrOH), **4** *d*.

Méthyl-2 éthyl-4, $C_{12}H_{16}N_4O_2$, F_{inst} 176-178° (C_6H_6), **4** *e*. Méthyl-2 allyl-4, $C_{13}H_{16}N_4O_2$, F_{inst} 150-152° (C_6H_6), **4** *f*. Allyl-2 méthyl-4, $C_{13}H_{16}N_4O_2$, F_{inst} 148-150° (C_6H_6), **4** *g*. Méthyl-2 phényl-4, $C_{16}H_{16}N_4O_2$, F_{inst} 132-134° (EtOH + ligroïne), **4** *h*. Phényl-2 méthyl-4, $C_{16}H_{16}N_4O_2$, F_{inst} 216-218° (EtOH), **4** *i*.

N-*alkyl ou phénylcarbamoyl* N'-*(dialkyl ou diphényl-2.4 allophanoyl) benzamidines*, **5**. — Méthyl diméthyl, $C_{13}H_{17}N_5O_3$, F_{inst} 192-194° (*i*-PrOH), **5** *a*. Éthyl diéthyl, $C_{16}H_{23}N_5O_3$, F_{inst} 156-158° (*i*-PrOH), **5** *b*. Allyl diallyl, $C_{19}H_{23}N_5O_3$, F_{inst} 138-140° (*i*-PrOH + ligroïne), **5** *c*. Phényl diphényl, $C_{28}H_{23}N_5O_3$, F_{inst} 202-204° (*i*-PrOH), **5** *d*. Éthyl diméthyl, $C_{14}H_{19}N_5O_3$,

F_{inst} 168-170° (EtOH), **5** *e*. Méthyl diéthyl, $C_{15}H_{21}N_5O_3$, F_{inst} 184-186° (EtOH), **5** *f*. Allyl diméthyl, $C_{15}H_{19}N_5O_3$, F_{inst} 166-168° (*i*-PrOH), **5** *g*. Méthyl diallyl, $C_{17}H_{21}N_5O_3$, F_{inst} 144-146° (*i*-Pr_2O), **5** *i*. Phényl diméthyl, $C_{18}H_{19}N_5O_3$, F_{inst} 194-196° (*i*-PrOH), **5** *h*. Méthyl diphényl, $C_{23}H_{21}N_5O_3$, F_{inst} 196-198° (*i*-PrOH), **5** *j*.

N-*méthyl* N'-*(méthyl*-2 *méthyl ou phényl*-4 *allophanoyl) benzamidines*, **7**. — Méthyl-4, $C_{12}H_{16}N_4O_2$, F_{inst} 152-154° (C_6H_6), **7** *a*. Phényl-4, $C_{17}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 128-130° (C_6H_6), **7** *b*.

N^1-*méthyl* N^1-*méthyl ou allylcarbamoyl* N^2-*(méthyl*-2 *méthyl ou phényl*-4 *allophanoyl) benzamidines*, **9**. — N^1-méthyl et méthyl-4, $C_{14}H_{19}N_5O_3$, F_{inst} 160-162° (*i*-PrOH), **9** *a*. N^1-allyl et phényl-4, $C_{21}H_{23}N_5O_3$, F_{inst} 168-170° (*i*-Pr_2O), **9** *b*.

N^1, N^1-*diméthyl* N^2-*(méthyl*-2 *méthyl ou phényl*-4 *allophanoyl) benzamidines*, **8**. — Méthyl-4, $C_{13}H_{18}N_4O_2$, F_{inst} 128-130° ($C_6H_6 + C_6H_{12}$), **8** *a*. Phényl-4, $C_{18}H_{20}N_4O_2$, F_{inst} 106-108° (*i*-Pr_2O), **8** *b*.

Alkyl ou phényl-3 *phényl*-6 *dioxo*-2.4 *tétrahydro*-1.2.3.4 *ou* 2.3.4.5 *triazines*-1.3.5, **6**. — Méthyl, $C_{10}H_9N_3O_2$, F_{inst} 268-270° (*i*-PrOH) ([1]), **6** *a*. Éthyl, $C_{11}H_{11}N_3O_2$; F_{inst} 236-238° (*i*-PrOH) ([1]), **6** *b*. Allyl, $C_{12}H_{11}N_3O_2$, F_{inst} 214-216° (*i*-PrOH) ([1]), **6** *c*. Phényl, $C_{15}H_{11}N_3O_2$, F_{inst} 278-280° (acétone), F 272° (acétone) ([4]), **6** *d*.

(*) Séance du 13 mars 1978.

([1]) A. ÉTIENNE, G. LONCHAMBON, J. ROQUES, B. LEMMENS et F. PINTARD, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 91.

([2]) A. ÉTIENNE, A. LE BERRE, G. LONCHAMBON, J. ROQUES et B. LEMMENS, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 537.

([3]) A. ÉTIENNE et B. BONTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1497.

([4]) J. NEUFFER et J. GOERDELER, *Chem. Ber.*, 105, 1972, p. 3138.

Conservatoire national des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle, 292, *rue Saint-Martin,* 75141 *Paris Cedex* 03.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation de la conductance électronique dans un échantillon polycristallin de protoxyde de nickel à haute température.* Note (*) de **Jean-Louis Carpentier, André Lebrun, Francis Perdu** et **Pierre Tellier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'impédance complexe d'un échantillon de protoxyde de nickel non stœchiométrique $Ni_{1-x}O$, mesurée en courant sinusoïdal, permet d'isoler et de déterminer avec précision sa conductance électronique G_0. Les variations isothermes (à 1 273 K) de cette conductance en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre ont été interprétées par la présence simultanée de trois défauts ponctuels V'_{Ni}, V''_{Ni} et $Ni_i^{\cdot\cdot}$ dont les auteurs déterminent l'importance relative.

The study of complex impedance of a non stoichiometric sample of nickel oxide $Ni_{1-x}O$, *measured by the a. c. method, permits us to separate and to determine the electronic conductance accurately. Isothermal variations (at 1 273 K) of the conductance as a function of oxygen partial pressure are interpreted in terms of three punctual defects consisting of singly and doubly ionized nickel vacancies and doubly ionized nickel interstitials. The relative contribution of these defects to conductance is determined.*

Il a été montré dans plusieurs études antérieures que la conductivité électronique du protoxyde de nickel, à haute température, varie comme la puissance $1/n$ de la pression partielle d'oxygène d'équilibre P_{O_2} avec, selon les auteurs $n=4$ [(1) à (3)], $n=5$ [(4) à (7)] ou $n=6$ [(8) et (9)].

Dans le but d'expliquer ces divergences, nous avons repris l'étude expérimentale en utilisant des mesures d'impédance électrique et un domaine de pression d'oxygène plus étendu.

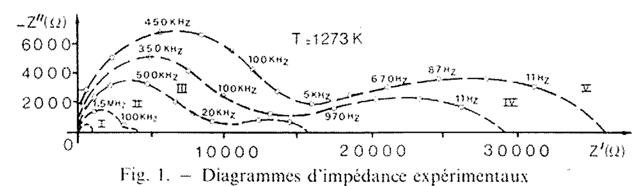


Fig. 1. — Diagrammes d'impédance expérimentaux d'un échantillon de protoxyde de nickel à 1 273 K et pour différentes P_{O_2} :

P_{O_2} (atm) = 1 (I), 10^{-3} (II), $10^{-6.2}$ (III), $10^{-8.2}$ (IV), 10^{-9} (V).

L'analyse d'une impédance, telle que l'a préconisée la méthode de J. F. Bauerle (10), permet de différencier une contribution de type ohmique de celles qui sont liées à des phénomènes de polarisation ou de relaxation électriques et d'atteindre ainsi avec précision la conductance électronique G_0 du protoxyde de nickel. La possibilité de produire et de contrôler de faibles pressions d'oxygène, avec la méthode de Marion et Duquesnoy (11), permet d'exploiter les variations de G_0 dans le domaine des plus faibles pressions d'oxygène, compatibles avec l'existence de l'oxyde.

L'échantillon étudié est réalisé à partir d'un fil de nickel polycristallin (Johnson Matthey), contenant moins de $20 \cdot 10^{-6}$ d'impuretés, oxydé dans de l'oxygène pur à 1 473 K pendant 3 semaines. Deux fils de platine, soudés à chaud aux extrémités du fil de nickel avant oxydation, permettent de mesurer l'impédance de l'échantillon.

Celui-ci a été soumis successivement et dans des conditions isothermes (à 1 273 K) à l'action de tensions électriques sinusoïdales de faible amplitude (< 10 mV) et de fréquence variable ν.

Les parties réelles $Z'(\nu)$ et imaginaires $Z''(\nu)$ de son impédance ont été déterminées pour différentes pressions partielles d'oxygène d'équilibre à l'aide d'un pont de Sauty parallèle (pour $10 \text{ Hz} < \nu < 10^5 \text{ Hz}$) ou d'un acuimètre (pour $10^5 \text{ Hz} < \nu < 10^7 \text{ Hz}$).

Nous avons représenté dans le plan complexe (*fig.* 1) les spectres d'impédance de l'échantillon pour différentes P_{O_2}.

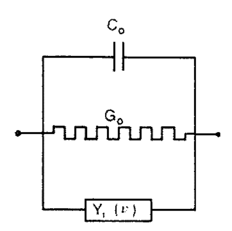


Fig. 2. — Circuit électrique équivalent associé à l'impédance totale $Z(\nu)$ d'un échantillon d'oxyde de nickel non stœchiométrique $Ni_{1-x}O$.

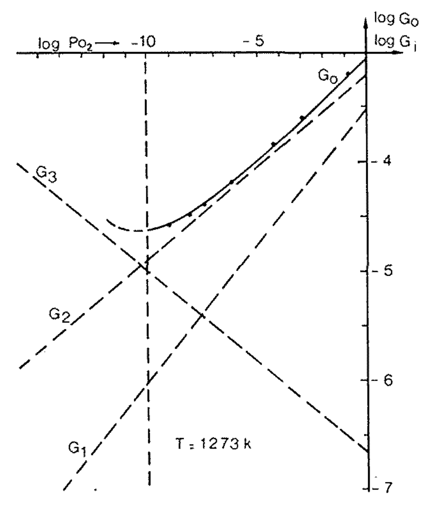


Fig. 3. — Diagrammes isothermes ($\log G_0$, $\log P_{O_2}$) et ($\log G_i$, $\log P_{O_2}$) pour $i = 1, 2$ et 3. La conductance totale expérimentale G_0 est la somme des conductances partielles G_i.

Ils montrent que le comportement électrique de la cellule de mesure peut être interprété à partir d'un circuit équivalent représenté sur la figure 2 où :

— C_0 représente la capacité géométrique de l'échantillon;

— $Y_i(\nu)$ une admittance complexe tenant compte des phénomènes de relaxation et de polarisation dans l'oxyde et au niveau des contacts électriques;

— $G_0 = [\lim_{\nu \to 0} Z'(\nu)]^{-1}$ la conductance électrique due aux défauts ponctuels présents dans le réseau cristallin.

Le diagramme ($\log G_0$, $\log P_{O_2}$) représenté en trait plein sur la figure 3 montre que n varie avec la P_{O_2} de façon continue entre 4,5 et 8. Les études antérieures, s'appuyant sur une valeur constante de n obtenue dans un domaine de P_{O_2} plus limité que le nôtre, ont conclu que la conduction électronique était assurée grâce à l'existence dans le réseau de lacunes de nickel une fois ionisées (pour $n=4$), de lacunes de nickel deux fois ionisées (pour $n=6$) ou à la présence simultanée de ces deux types de lacunes (pour $n=5$).

Nous montrons qu'il convient d'ajouter aux deux types de porteurs de charges précédents les ions nickel interstitiels deux fois ionisés qui, présents dans le réseau aux plus faibles pressions d'oxygène, assureraient isolément une conduction électronique correspondant à

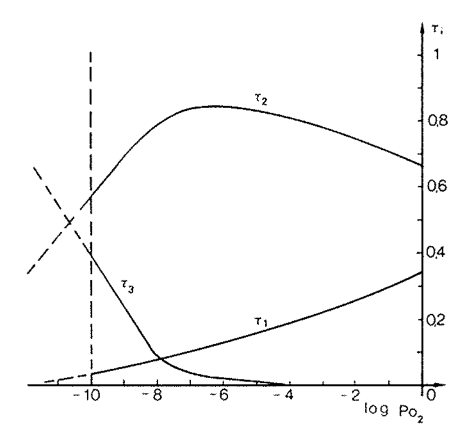


Fig. 4. – Diagrammes isothermes (τ_i, $\log P_{O_2}$) pour $i=1$, 2 et 3.
τ_i représente le taux de conduction électronique due à chaque type de défauts.

$n=-6$. Les trois types de défauts se forment à partir des équilibres suivants décrits selon la notation de Kröger et Vink ([12]) :

(1) $$1/2\ O_{2,g} \leftrightarrows O_0^x + V'_{Ni} + h^{\cdot}$$

(2) $$1/2\ O_{2,g} \leftrightarrows O_0^x + V''_{Ni} + 2h^{\cdot}$$

(3) $$Ni_{Ni}^x + O_0^x \leftrightarrows 1/2\ O_{2,g} + Ni_i^{\cdot\cdot} + 2e'.$$

Les résultats expérimentaux obtenus ([13]) rendent compte d'une conductance G_0 qui associerait d'une manière indépendante les conductances G_i propres à chacun de ces équilibres, car elle varie en fonction de la pression d'oxygène suivant la loi associative suivante :

(4) $$G_0 = \sum_{i=1}^{3} G_i = \alpha_1\ P_{O_2}^{1/4} + \alpha_2\ P_{O_2}^{1/6} + \alpha_3\ P_{O_2}^{-1/6}.$$

Dans le cas de notre échantillon, les déterminations de G_0 en Ω^{-1} et des P_{O_2} en atmosphères conduisent à $\alpha_1 = 3{,}074 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_2 = 6{,}070 \cdot 10^{-4}$ et $\alpha_3 = 2{,}167 \cdot 10^{-7}$. Ces valeurs permettent de reconstituer le diagramme expérimental ($\log G_0$, $\log P_{O_2}$) dans tout le domaine d'existence de l'oxyde (*fig.* 3).

L'équation (4) laisse prévoir, à 1 273 K, un minimum de conductance de l'oxyde pour $P_{O_2} = 10^{-10,6}$ atm.

Par conséquent, si cet oxyde n'était pas réduit à 10^{-10} atm, ce minimum de conductance correspondrait à une transition semi-conduction de type $p \leftrightarrow$ semi-conduction de type n. Ce résultat est en accord avec les variations du coefficient du pouvoir thermo-électrique étudiées dans les mêmes conditions expérimentales par Oehlig [14]. Celles-ci montrent que le coefficient de pouvoir thermo-électrique s'annulerait également pour $P_{O_2} = 10^{-10,6}$ atm.

En admettant que les mobilités des différents porteurs de charges sont du même ordre de grandeur, les valeurs de α_i ($i = 1$, 2 et 3) permettent de calculer à toute P_{O_2} le taux de conduction électronique $\tau_i = G_i/G_0$ pour chaque type de défauts. Les variations de τ_1, τ_2 et τ_3 en fonction de la P_{O_2} sont représentées sur la figure 4. Elles montrent que vers les fortes P_{O_2} la conduction due aux lacunes V''_{Ni} est prépondérante tandis que vers les faibles P_{O_2} la conduction due aux $Ni_i^{\cdot\cdot}$ s'accroît alors que celle due aux V'_{Ni} devient négligeable. De plus, le minimum de conductance correspondrait à la conduction intrinsèque : $\tau_1 + \tau_2 = \tau_3 = 0{,}5$.

(*) Séance du 20 mars 1978.

(1) R. Uno, *J. Phys. Soc. Jap.*, 22, 1967, p. 1502.
(2) I. Bransky et N. M. Tallan, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 1243.
(3) N. G. Eror et J. B. Wagner Jr, *Phys. Status Solidi*, 35, 1969, p. 641.
(4) J. T. Cox et C. M. Quinn, *J. Materials Sc.*, 4, 1969, p. 33.
(5) M. L. Volpe et J. Reddy, *J. Chem. Phys.*, 53, 1970, p. 1117.
(6) W. C. Tripp et N. M. Tallan, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 53, 1970, p. 531.
(7) J. Deren, Z. M. Jarzebski, S. Mrowec et T. Walec, *Bull. Acad. Polon. Sc. Chim.*, 19, 1971, p. 147.
(8) S. Pizzini et R. Morlotti, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 1179.
(9) C. M. Osburn et R. W. Vest, *J. Phys. Chem. Solids* 32, 1971, p. 1331.
(10) J. F. Bauerle, *Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 2657.
(11) A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2862.
(12) F. A. Kröger et H. T. Vink, *Solid State Physics* in F. Zeitz et D. Turnbull, Academic Press, New York, 1966.
(13) A. Lebrun, *Thèse 3e cycle*, Amiens, 1977.
(14) J. J. Œhlig, *Thèse*, Amiens, 1974.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles, 33, *rue Saint-Leu,* 80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Données expérimentales sur la réaction de préparation de la ferrophtalocyanine sous la forme* β. Note (*) de **Guy Ouedraogo, Mireille Mossoyan-Deneux** et **David Benlian,** présentée par M. Fernand Gallais.

Une préparation directe de la forme β de la ferrophtalocyanine (Fe^{II} Pc), avec un rendement élevé, donnant un produit exempt d'impuretés magnétiques ou organiques, est décrite suivant :

$$4\,C_6H_4(CN)_2 + Fe^{II} \rightarrow Fe^{II}\,Pc.$$

L'ordre partiel de la réaction par rapport au phtalonitrile est 1,4, ce qui amène à exclure un mécanisme de condensation en une seule étape cinétique.

Direct preparation of the β *form of Ferrous phthalocyanine with a high yield and free from magnetic or organic impurities is described:*

$$4\,C_6H_4(CN)_2 + Fe^{II} \rightarrow Fe^{II}\,Pc.$$

The value for partial order in phthalonitrile is 1.4 *which excludes a one-stage condensation reaction mechanism.*

Les phtalocyanines se présentent sous plusieurs formes cristallines (α, β, γ, . . .) [(2), (3), (4)]. La forme β est la plus stable. Sa symétrie cristalline est $P\,2_1/a$, (C_{2h}^5) [(5), (6)]. Les préparations de la forme β à l'état pur, décrites dans la littérature, passent soit par une sublimation en piégeant la vapeur sur un doigt de gant maintenu à une température supérieure à 250°C, soit par un chauffage de la phtalocyanine à 325°C, pendant 16 h en tube scellé sous vide [(4), (7), (8)].

R. P. Linstead et coll., les premiers, ont proposé trois méthodes différentes de préparation de la ferrophtalocyanine (6). Plus récemment, d'autres auteurs ont mis au point de nouveaux modes opératoires [(9), (10)]. Le produit obtenu avec des rendements assez faibles (≦ 50 %), contient de nombreuses impuretés, notamment du fer, métallique et sous forme oxydée, ainsi que des produits organiques de condensation. C'est pourquoi il est nécessaire de purifier le produit par recristallisation ou par sublimation.

Nous proposons une nouvelle méthode de préparation, utilisant l'acétate ferreux anhydre, qui permet d'obtenir sans autre purification que des lavages, la ferrophtalocyanine sous forme β, avec un rendement minimal de 85 %.

La préparation se fait sous atmosphère d'azote avec des produits préalablement dégazés et conservés sous azote. A 18 g de O-phtalonitrile sont ajoutés sous courant d'azote 100 ml de chloronaphtalène. Le mélange est porté à reflux. On y introduit 6,1 g d'acétate ferreux anhydre, préalablement préparé en atmosphère inerte. On observe aussitôt la formation de cristaux violets. Le reflux est maintenu pendant 2 h après la fin de l'addition de l'acétate ferreux. Le mélange est filtré à température ambiante. Après lavage au benzène et à l'éthanol, le solide est chauffé dans une solution concentrée de soude, puis lavé à l'eau bouillante jusqu'à disparition complète de la soude. On traite ensuite le solide avec une solution aqueuse de HCl à 1 %. Le produit filtré est lavé abondamment à l'eau. Les cristaux sont agités dans une solution de EDTA (10^{-2} M) pendant 30 mn, lavés à l'eau distillée et à l'éthanol, puis séchés à l'étuve à 100°C.

Analyse élémentaire : calculé %, Fe 9,83; N 19,86; C 67,62; observé %, Fe 9,66; N 19,59; C 67,40.

Les spectres infrarouge et ultraviolet-visible sont identiques à ceux décrits dans la littérature [(11), (12)]. Pour les spectres infrarouges, les bandes de la région 700-800 cm^{-1}

sont caractéristiques de la structure β de la ferrophtalocyanine [(4), (7)], structure confirmée par les résultats du spectre Mössbauer (1) ($\Delta E = 2,68$ mm/s, $\delta = 0,55$ mm/s) identiques aux mesures publiées dans la littérature pour la forme β (4). Aucun signal correspondant à l'élément fer sous toute autre forme n'a été détecté sur la phase solide.

Cette réaction directe, presque quantitative, est un cas favorable pour en suivre la cinétique et pour apporter une contribution à l'étude du mécanisme réactionnel de la formation des phtalocyanines, encore mal élucidé (13). Pour cette étude cinétique, nous avons choisi de

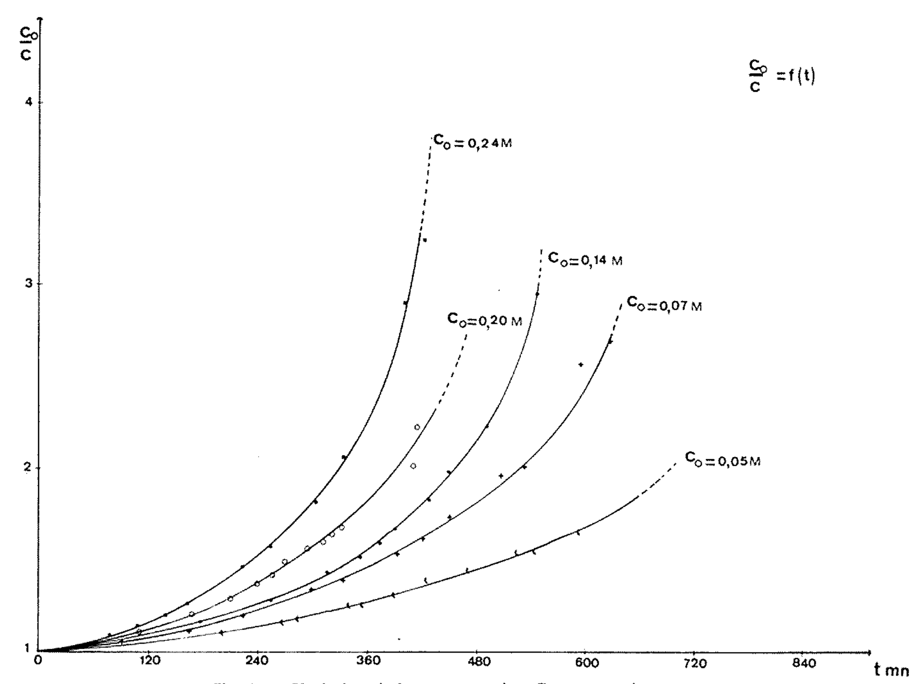


Fig. 1. — Variation de la concentration C au cours du temps t, pour des concentrations initiales C_0 différentes.

suivre l'évolution de la concentration en phtalonitrile. En effet, le phtalonitrile présente un spectre infrarouge très simple, possédant une bande CN très fine et assez intense à 2 230 cm^{-1}. Cette bande est isolée, même en présence d'acétate ferreux et de phtalocyanine. Nous avons vérifié, à partir de solutions de concentrations croissantes que son intensité variait selon la loi de Beer-Lambert.

D'autre part l'expérience faite dans les mêmes conditions, en absence d'acétate ferreux, redonne après précipitation et filtration, le phtalonitrile de départ, ce qui montre l'absence de réactions secondaires du phtalonitrile.

Nous avons effectué la préparation à plusieurs températures. En dessous de 200°C, même après plusieurs heures, la réaction ne se produit pas. Nous constatons l'apparition d'une très légère coloration bleue, après 2 h à 200°C, puis en augmentant la température, la réaction démarre de plus en plus vite. Nous avons donc étudié la réaction à une température de 250°C, dans un bain thermorégularisé, le mélange réactionnel se trouvant sous courant d'azote, dans un réacteur agité régulièrement. Les prélèvements sont faits à des temps connus par microquantités.

Dans une réaction où la concentration d'un seul constituant varie, nous pouvons écrire la loi cinétique

$$\frac{dC}{dt} = k\,C^{\alpha}.$$

C, étant la concentration au temps t; k, la constante de vitesse; α, l'ordre partiel du réactif.

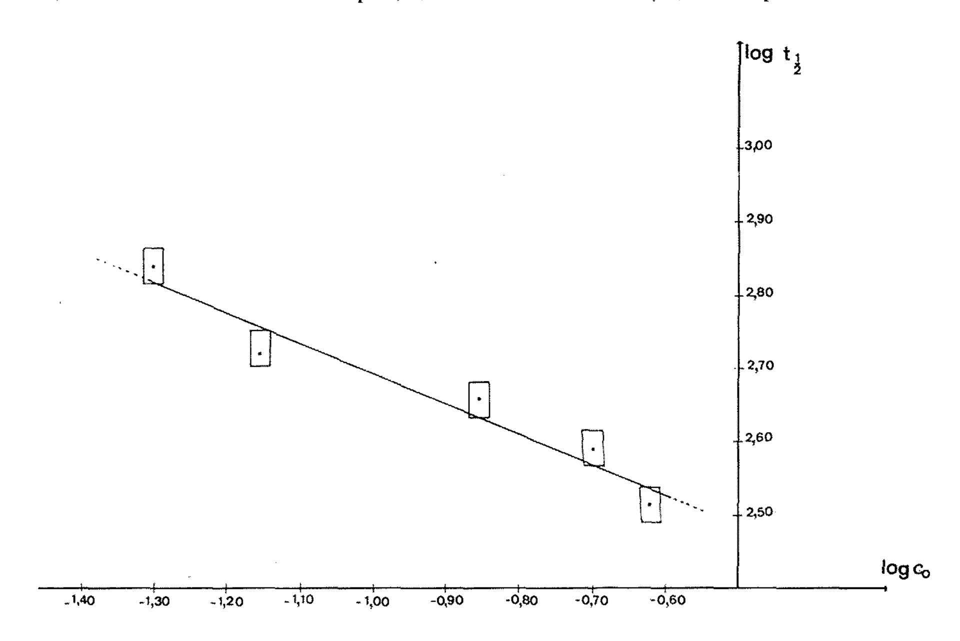


Fig. 2

L'intégration donne les relations suivantes :
Si $\alpha = 1$:

$$\log \frac{C_0}{C} = kt.$$

Si $\alpha \neq 1$:

$$t = \frac{1}{k(1-\alpha)}\left[C_0^{(1-\alpha)} - C^{(1-\alpha)}\right].$$

C_0 étant la concentration au temps $t=0$.

Au temps $t = t_{1/2}$, $C = C_0/2$ et on peut écrire :

$$\log t_{1/2} = (1-\alpha)\log C_0 + \text{Cte}.$$

Nous avons effectué plusieurs expériences en faisant varier la concentration initiale en phtalonitrile de $C_0 = 0{,}05$ M à $C_0 = 0{,}24$ M. La figure 1 groupe les courbes $C_0/C = f(t)$ sur lesquelles on détermine les temps de demi-réaction pour chaque C_0.

Les points représentatifs permettent de tracer la droite de la figure 2 dont la pente donne l'ordre partiel en phtalonitrile $\alpha = 1,4 \pm 0,2$ aux incertitudes de mesures près, à la température de 250°C.

En conclusion, l'ordre fractionnel obtenu pour le phtalonitrile permet d'exclure un mécanisme de condensation directe des molécules de phtalonitrile autour de l'atome de fer. Il serait plutôt en faveur d'un mécanisme comportant plusieurs étapes réactionnelles, bien que nous n'ayons pas pu déceler la présence d'un ou de plusieurs complexes intermédiaires. L'ordre partiel en acétate ferreux n'est pas encore déterminé avec une précision suffisante et fera l'objet d'un rapport ultérieur.

(*) Séance du 13 mars 1978.

(1) Les résultats en spectrométrie Mössbauer ont été obtenus par M. C. More du Laboratoire d'Électronique de l'Université de Provence.

(2) F. H. Moser et A. L. Thomas, *Phthalocyanine Compounds*, Reinhold, New York, 1963.
(3) M. Abkowitz et A. Monaman, *J. Chem. Phys.*, 58, 1973, p. 2281.
(4) T. S. Srivastava, J. L. Przybylinski et A. Nath, *Inorg. Chem.*, 13, 1974, p. 1562.
(5) J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1195.
(6) J. M. Robertson et L. Woodward, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 219.
(7) M. Abkowitz, I. Chen et J. M. Sharp, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 4561.
(8) P. A. Barrett, C. E. Dent et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1713.
(9) E. A. Luk'Yanets et V. A. Nefedov, *J. Org. Chem., U.R.S.S.*, 44, 1968, p. 700.
(10) E. G. Meloni, L. R. Ocone et B. P. Block, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 424.
(11) B. W. Dale, *Trans. Farad. Soc.*, 65, 1969, p. 331.
(12) T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda et E. Suito, *Spectrochim. Acta*, 26 A, 1970, p. 1305.
(13) R. P. Linstead et A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1022.

Laboratoire de Chimie de Coordination,
Université de Provence, Centre de Saint-Jérome, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude en spectrométrie ultraviolette de diazoles-1.3 et de diazines-1.3. Alkyl-1 méthylthio-2 Δ_2 imidazolines et tétrahydropyrimidines, leurs sels quaternaires, thiones de réarrangement et produits d'hydrolyse.* Note (*) de **Danielle Bouin-Roubaud, Jacky Kister, Georges Assef** et **Jacques Metzger,** présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons les spectres ultraviolets de diazoles-1.3 et de diazines-1.3 N-substitués (thiones, thioethers, sels quaternaires et produits de dégradation).

We describe the ultra-violet spectra of N-*substituted* 1.3 *diazoles and* 1.3 *diazines* (*thiones, thioethers, quaternary salts and degradation products*).

Lors de l'étude d'un procédé photographique non conventionnel à haute résolution (1 *a*, 1 *b*, 2) nous avons étudié la possibilité d'analyser quantitativement par spectrométrie ultraviolette le réarrangement SR ⇄ NR (thiolamide-thionimine) [(2) à (5)] correspondant à la réaction d'amplification du procédé. Cette réaction est catalysée par des sels quaternaires (obtenus par quaternarisation des thioéthers par ICH_3) et plus particulièrement étudiée en séries diazolique et diazinique-1.3 [(2) à (5)].

Commencée sur des diazoles et diazines substitués à l'azote par un méthyle (2), cette étude a ensuite été étendue aux composés substitués à l'azote par des groupements alkyle ou aryle [(4), (5)]. Indépendamment de l'analyse systématique des effets dus aux substitutions en N_1 des séries diazolique et diazinique-1.3 (4), cette étude de spectrométrie ultraviolette a donc pour objectif de donner les bases de la détermination quantitative du réarrangement SR ⇄ NR pour les dérivés N-substitués. Cependant du fait de la faible différence de longueur d'onde entre les bandes caractéristiques d'absorption ultraviolette des thiones et des thioéthers (N-méthylés), c'est le dosage par RMN qui avait été initialement retenu (2). L'étude des intermédiaires de synthèse en série imidazolinique et tétra ou hexa hydropyrimidinique a déjà fait l'objet d'un premier mémoire (6) et celle des composés de la série imidazolique d'un second (7).

Enfin les thioéthers présentement étudiés sont particulièrement réactifs avec l'eau et conduisent par un mécanisme complexe [(2), (3)] à des composés du type alkyl-1 imidazolinones-2 ou alkyl-1 tétrahydropyrimidinones-2. Nous présenterons dans cette étude les spectres d'absorption ultraviolette des composés de type :

- alkyl-1 méthylthio-2 Δ_2-imidazoline;
- alkyl-1 méthylthio-2 Δ_2-tétrahydropyrimidine;
- alkyl-1 méthyl-3 imidazolidinethione-2;
- alkyl-1 méthyl-3 hexahydropyrimidinethione-2;
- iodure d'alkyl-1 méthylthio-2 méthyl-3 Δ_2-imidazolinium;
- iodure d'alkyl-1 méthylthio-2 méthyl-3 Δ_2-tétrahydropyriminium;
- alkyl-1 imidazolidinone-2;
- alkyl-1 hexahydropyrimidinone-2.

I. Résultats expérimentaux. — La préparation des produits a déjà fait l'objet de publications [(2) à (5)]. Ces produits se présentent sous la forme de solides bien cristallisés. L'enregistrement des spectres ultraviolets a été réalisé sur un spectromètre « Cary 14 ». L'éthanol utilisé a été purifié. Le chlorure de méthylène est un produit « Merck » pour spectroscopie. Les résultats sont consignés dans les tableaux (I à VIII).

Absorption dans le domaine de l'ultraviolet dans l'éthanol ([a]) *et le dichlorométhane* ([b]) :

TABLEAU I. – (1-R-3-méthylimidazolidine-2-thione : R–N, =S, N–CH_3)

R =	λ_{nm}	log ε
H	([a]) 240	
	([b]) 248	
CH_3	240	4,331
	246	4,339
C_2H_5	240,5	4,304
	246,5	4,320
$CH<(CH_3)_2$	241	4,226
	247	4,252
C_6H_5	250	4,098
	254	4,109

TABLEAU II. – (1-R-3-méthyl-hexahydropyrimidine-2-thione : R–N, =S, N–CH_3)

R =	λ_{nm}	log ε
H	([a]) 244,8	4,125
	([b]) 254	4,140
CH_3	240	4,331
	246	4,315
C_2H_5	240,5	4,304
	246,5	4,312
$CH<(CH_3)_2$	241	4,226
	246	4,252

TABLEAU III. – (1-R-2-méthylthio-imidazoline : R–N, —SCH_3)

R =	λ_{nm}	log ε
H	([a]) 224	3,734
	([b]) N'absorbe pas	
CH_3	228	3,740
	230	3,720
C_2H_5	228	3,763
	230	3,755
$CH<(CH_3)_2$	230	3,724
	231	3 679
$C\leqslant(CH_3)_3$	225	3,467
	240	3,416
C_6H_5	265	
	272	

TABLEAU IV. – (1-R-2-méthylthio-tétrahydropyrimidine : R–N, —SCH_3)

R =	λ_{nm}	log ε
H	([a]) 225	3,748
	([b]) N'absorbe pas	
CH_3	225	3,934
	N'absorbe pas	
C_2H_5	225	4,013
	N'absorbe pas	
$CH<(CH_3)_2$	227	3,892
	N'absorbe pas	

II. DISCUSSION DES RÉSULTATS. – Seules les bandes susceptibles d'être pointées avec précision seront discutées. La nature des transitions étudiées dans les tableaux I à VI est de type $\pi \rightarrow \pi^*$ ([4]). L'étude comparative des tableaux I, III d'une part et II, IV d'autre part nous permet de constater que la différence d'absorption entre une forme N-Me et une forme S-Me n'est jamais supérieure à une dizaine de nanomètres. Au niveau de l'effet de solvant, nous constatons un effet bathochrome lors du passage d'un solvant protique à un solvant aprotique. Cet effet est plus important pour les thiones (N-Me) que pour les thioéthers (S-Me).

L'accroissement en poids du substituant alkyle en position 1 n'entraîne pratiquement pas d'effet bathochrome.

Dans la série des sels quaternaires correspondants (tableaux V et VI), nous constatons un effet de solvant inverse et de plus nous n'observons plus qu'une transition dans le dichlorométhane. Cet effet, opposé à celui décrit par Kosower [([8]), ([9])] sur une série de pyridines

TABLEAU V. — (imidazolinium, N-R, N-CH$_3$, 2-SCH$_3$, I$^-$)

R =		λ_{nm}	log ε
CH_3	(^{a})	222-	4,170-
		253	3,846
	(^{b})	243,5	4,295
C_2H_5		220,5	4,155
		256	3,841
		244	4,309
$CH<(CH_3)_2$		220,5	4,239
		256	3,921
		245	4,286
C_6H_5		218-	3,233
		257,5	3,932
		244	3,320

TABLEAU VI. — (tétrahydropyrimidinium, N-R, N-CH$_3$, 2-SCH$_3$, I$^-$)

R =		λ_{nm}	log ε
CH_3	(^{a})	221-	4,209
		242,5	3,997
	(^{b})	242,5	4,349
C_2H_5		221	4,000
		245	4,235
		244	4,317
$CH<(CH_3)_2$		221-	4,006
		245	4,228
		253	4,316

TABLEAU VII. — (imidazolidin-2-one, N-R, N-H)

R =	λ_{nm}	log ε
H (^{a}) (^{b})	N'absorbe pas	
CH_3	N'absorbe pas	
	245	1,485
C_2H_5	237,6	1,683
	245,5	1,661
$CH<(CH_3)_2$	240	1,834
	248	2,028
C_6H_5	246,5	
	248,5	

TABLEAU VIII. — (tétrahydropyrimidin-2-one, N-R, N-H)

R =		λ_{nm}	log ε
H	(^{a})	245	1,725
	(^{b})	254	1,756
CH_3		244	1,757
		254	1,725
C_2H_5		N'absorbe pas	
		254	1,870

diversement substituées, laisse à penser que nos molécules fortement basiques [(4), (5)] même à l'état excité, sont plus fortement solvatées dans les solvants protiques que dans les solvants aprotiques.

Enfin pour les dérivés carbonylés (tableaux VII et VIII), la faible valeur des coefficients d'extinction moléculaire nous amène à supposer qu'il s'agit de transitions $n \rightarrow \pi^*$ caractéristiques des groupements carbonylés (10). Ceci est confirmé par l'effet de solvant, qui est bathochrome lors du passage d'un solvant protique à un solvant aprotique, celui-ci étant lié à l'existence ou à la non existence de liaisons hydrogène.

(*) Séance du 6 mars 1978.

(1) (*a*) J. Metzger, Brevet n° 7328538, 1973; (*b*) J. Metzger, *The Photochromic Reaction Potential Applications to Photography* dans R. J. Cox, *Non-Silver Photographic Processes*, Acad. Press, 1975.
(2) J. Kister, *Thèse Spécialité*, Marseille, 1974.
(3) J. Kister, G. Assef, H. Dou et J. Metzger, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 1395-1398.
(4) G. Assef, *Thèse Spécialité*, Marseille, 1976.

([5]) J. KISTER, *Thèse Sciences*, Marseille, 1977.

([6]) G. ASSEF, D. BOUIN-ROUBAUD, J. KISTER et J. METZGER, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 485.

([7]) G. ASSEF, D. BOUIN-ROUBAUD, J. KISTER et J. METZGER, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 143.

([8]) E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1976, p. 3253 et 3261.

([9]) E. M. KOSOWER, J. A. SKOREZ, M. SCHWARZ et J. W. PATTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2188.

([10]) H. H. JAFFE et M. ORCHIN, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons, p. 182.

Laboratoire de Chimie organique A,
Faculté des Sciences et Technique de Saint-Jérome,
rue Henri-Poincaré, 13317 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de quelques esters β-cétoniques.* Note (*) de **Yvone Brun** et **Guy Mousset**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrochimique de composés du type

$$X-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOEt$$

(X = H, Cl, Br, F) a été étudiée. Les macroélectrolyses réalisées avec le perchlorate de lithium comme électrolyte support fournissent un acide diphényl-2.3 cyclopentanone carboxylique-2 et du produit de départ provenant de l'ion énolate formé par protonation du radical anion aux dépens du substrat.

2,3-diaryl, 2,3-dihydroxy oxocyclopentane-1 carboxylic acids where synthesized by electrolytic hydrodimerisation of $XC_6H_4COCH_2COOEt$ (X = H, Cl, Br, F) *when lithium perchlorate is used as supporting electrolyte. For compound with* X = F, *2,3-di (p fluorophenyl)-2,3 dihydroxy oxocyclopentane 1-carboxylic acid is isolated whereas chlorine and bromine are removed at the first step of reduction.*

Si la réduction électrochimique des esters α, β-éthyléniques et des β-dicétones en milieu aqueux ou non aqueux ont donné lieu à de nombreux travaux [(1) à (7)], les esters β-cétoniques ont par contre été peu étudiés [(8), (9)]. Nous nous sommes efforcés de définir le comportement à l'électrode de mercure et en milieu non aqueux des composés du type

$$X-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOEt \qquad X \begin{cases} H & \mathbf{1}, \\ Cl & \mathbf{2}, \\ Br & \mathbf{3}, \\ F & \mathbf{4}. \end{cases}$$

Nous avons étudié en premier lieu le benzoylacétate d'éthyle **1** dans le DMF avec le perchlorate de tétraéthylammonium (0,1 M) comme électrolyte support. La courbe polarographique obtenue présente deux vagues principales et une vague secondaire (*fig.*, tableau).

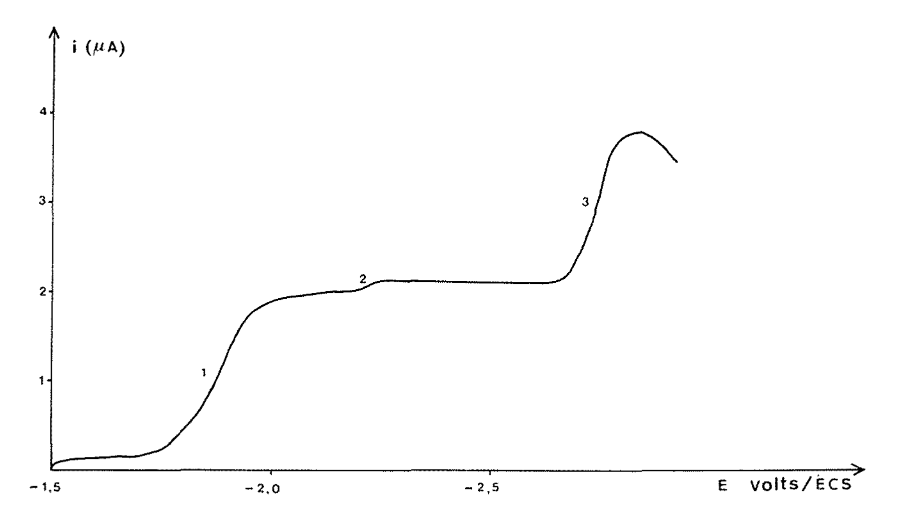
TABLEAU

Potentiels de réductions et courants limites obtenus pour les composés **1** *à* **4**
Électrolyte support : Et_4NClO_4 0,1 M dans le DMF. Concentration en dépolarisant : $0,5.10^{-3}$ M

Composés	$E_{1/2}$ 1 (V/ECS)	i_d (µA)	$E_{1/2}$ 2 (V/ECS)	i_d (µA)	$E_{1/2}$ 4 (V/ECS)	i_d (µA)	$E_{1/2}$ 3 (V/ECS)	i_d (µA)
Benzoylacétate d'éthyle **1**	−1,86	2,10	−2,88	0,25	–	–	−2,68	2,00
p-chlorobenzoylacétate d'éthyle **2**.	−1,76	2,30	−1,95	0,30	−2,37	1,50	−2,64	1,70
p-bromobenzoylacétate d'éthyle **3**.	−1,64	2,25	−2,06	0,45	−2,36	1,00	−2,64	1,70
p-fluorobenzoylacétate d'éthyle **4**..	−1,86	2,20	−2,26	0,10	–	–	−2,68	2,60

Une électrolyse préparative réalisée au niveau de la première vague nous permettra de préciser la nature de l'entité responsable de l'onde secondaire. Pour ce qui est des composés parasubstitués **2** et **3**, une quatrième vague apparaît sur les polarogrammes (tableau).

Elle a été attribuée à la coupure de la liaison carbone-halogène dans l'ion énolate X—C₆H₄—C(O⁻)=CH—COOEt formé dès le premier stade de réduction par protonation du radical anion aux dépens du substrat. La présence d'une vague anodique lors du balayage retour en voltammétrie cyclique, après coulométrie au premier stade de réduction, montre le départ de l'halogène dans le cas des dérivés **2** et **3**. Pour le composé *p*-fluoré, seule une macroélectrolyse a permis de prouver que la liaison carbone-fluor n'était pas affectée.



Polarogramme du benzoylacétate d'éthyle C = 10^{-3} M.
Électrolyte support Et_4NClO_4, 0,1 M dans le DMF.

Les électrolyses préparatives ont été réalisées en milieu aprotique avec le perchlorate de lithium (0,25 M) comme électrolyte support et avec l'iodure de tétraéthylammonium (0,25 M) dans le cas d'un milieu protique (acide acétique). Elles ont été, dans les deux cas, effectuées à un potentiel fixé à — 2,0 V/ECS. Nous avons pu isoler pour les composés **1**, **2** et **3** un solide cristallisé et une importante quantité (environ 50 %) de substrat de départ régénéré à partir de l'ion énolate. Les spectres de RMN et infrarouge fournis par le solide ont permis de constater que nous n'avions plus de fonctions ester, mais par contre une (ou deux) fonctions acides. Nous pouvions donc supposer être en présence soit du dimère **5**, soit d'un dérivé cyclique **6** par analogie avec les résultats obtenus avec le cinnamate d'éthyle [10] :

$$C_6H_5-C(OH)(CH_2COOH)-C(OH)(CH_2COOH)-C_6H_5$$

5

$$C_6H_5-C(OH)-CH(COOH)-C(=O)-CH_2-C(OH)-C_6H_5 \ \text{(cycle)}$$

6

Un indice d'acidité ainsi que les résultats des analyses élémentaires sont en accord avec la structure cyclique **6**. Ce composé présente lui-même une onde polarographique que nous avons pu identifier à la vague **2**. Dans le cas du composé parafluoré **4**, nous avons obtenu l'acide difluoré **7** :

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\;\; OH \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; \diagup COOH \\ FC_6H_4-C-CH \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\; \rangle C=O \quad\quad 7 \\ FC_6H_4-C-CH_2 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; OH \end{array}$$

Un seul isomère est isolé aussi bien pour **6** que pour **7**; nous pensons être en présence du composé possédant les deux noyaux aromatiques en position *trans*, résultat en accord avec celui déjà obtenu pour le cinnamate d'éthyle ([10]).

Une électrolyse préparative en milieu protique (acide acétique) au potentiel $E_{1/2} = -2{,}0$ V/ECS et en présence d'iodure de tétrabutylammonium comme électrolyte support nous a fourni dans le cas du benzoyl acétate d'éthyle **1**, l'ester alcool **8** et le dimère **9**. Ce dernier ne représente qu'une faible partie du produit isolé (environ 15 %) et se trouve vraisemblablement sous une forme diastéréoisomère

$$\begin{array}{lcl} & & \quad\quad\; OH \\ & & \quad\quad\; | \\ C_6H_5-CH-CH_2COOEt & \quad & C_6H_5-C-CH_2-COOEt \\ \quad\quad\quad | & & \quad\quad\; | \\ \quad\quad\; OH & & C_6H_5-C-CH_2-COOEt \\ & & \quad\quad\; | \\ & & \quad\quad\; OH \\ \quad\quad\quad \mathbf{8} & & \quad\quad\; \mathbf{9} \end{array}$$

Partie expérimentale. — Les électrolyses préparatives ont été réalisées avec des potentiostats « Tacussel » de modèle ASA-4-SHT ou ASA 100. La cathode est constituée par une couche de mercure. L'homogénéité des solutions est obtenue par une agitation mécanique. Après électrolyse, la solution est reprise par 800 cm^3 d'eau, puis extraite 4 fois à l'éther. Pour les électrolyses en milieu protique (acide acétique), la solution éthérée est lavée à l'hydrogénocarbonate de sodium.

Acide diphényl-2.3 *dihydroxy*-2.3 *cyclopentanone carboxylique*-2. — **6**, F 223-224 [éther de pétrole. RMN (DMSO) : massif à $7{,}40.10^{-6}$ (10 H); massif à 2,70 et $3{,}20.10^{-6}$ (5 H)].

Infrarouge (KBr) : 3 400, 3 000, 1 785, 1 750, 1 400, 1 330, 1 270, 1 045, 1 030, 1 000 et 950 cm^{-1}.

Diphényl-3.4 *dihydroxy*-3.4 *hexanedioate d'éthyle*. — F 168-172 (lavage à l'oxyde d'isopropyle) **9**.

RMN, massif à $7{,}30.10^{-6}$ (10 H); singulet à $3{,}90.10^{-6}$ (4 H); quadruplet à $4{,}12.10^{-6}$ (4 H); triplet à $1{,}18.10^{-6}$ (6 H).

Infrarouge (KBr) : 3 450, 3 000, 1 700, 1 480, 1 410, 1 230, 1 200, 1 010 et 965 cm^{-1}.

Acide di (*p-fluorophényl*)-2.3 *dihydroxy*-2.3 *cyclopentanone carboxylique*-2. — **7**, F 195-198°C (lavage à l'oxyde d'isopropyle).

Analyse élémentaire : $C_{18}H_{14}O_5F_2$, calculé %, C 62,07; H 4,02; F 10,90; trouvé %, C 63,58; H 4,28; F 10,58.

(*) Séance du 20 mars 1978.

(1) M. R. Ort et M. Baizer, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1646.
(2) I. L. Knuvnants et N. S. Uvanzankin, *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 5, 1967, p. 1134.
(3) J. P. Petrovitch, M. Baizer et M. R. Ort, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 749.
(4) J. M. Saveant et L. Nadio, *J. Electroanalyt. Chem.*, 42, n° 2, 1973, p. 189.
(5) L. H. Klemm et D. R. Olson, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 3740.
(6) A. D. Thomsen et H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1971, p. 1576.
(7) J. Armand, L. Boulares et P. Souchay, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 691.
(8) G. Nisli, D. Barnes et P. Zuman, *J. Chem. Soc.*, 1970, p. 764.
(9) S. Singer et P. Zuman, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 836.
(10) L. H. Klemm et D. R. Olson, *J. Org. Chem.*, 38, n° 19, 1973, p. 3390.

Laboratoire d'Électrochimie organique, E.R.A. 548,
Université de Clermont, B.P. n° 45, 63170 *Aubière*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination de structure et étude de l'équilibre conformationnel d'un complexe η^3-allyl cyclopenténone.* Note (*) de **Jacqueline Collin, Jean-Louis Roustan** ([10]) et **Paul Cadiot,** présentée par M. Henri Normant.

Le carbonyl (η^5-cyclopentadienyl [1'-3-η^3 (cyclopentène-2 one-1 yl-2) méthyl] triphényl phosphine molybdène **4** peut être obtenu par action du dicarbonyl (η^5-cyclopentadiényl) triphénylphosphine molybdénate de sodium **1** sur le bromo-1 pentadiène-3-4 **2**. Il se forme un seul diastéréoisomère du type I en conformation B ou *exo* comme il a été démontré par spectroscopies rayons X et RMN.

Reaction of anion **1** *with 5-bromo-*1-2 *pentadiene yields a η^3-allyl cyclopentenone complex. Only one diastereoisomer is formed: its structure has been established as* I *in* B *conformation by X Rays and NMR spectroscopies.*

Nous avons décrit précédemment la synthèse de complexes η^3-allyl cyclopenténones du type suivant et établi le mécanisme de leur formation [([1]), ([2])] :

[M] ← (η³-allyl cyclopenténone, O)   [M] = CpFe(CO), CpW$(CO)_2$, CpMo$(CO)_2$, Ind Mo$(CO)_2$.

Dans la présente Note nous décrivons les premiers résultats relatifs au remplacement d'un coordinat carbonyle par un coordinat phosphoré : la triphénylphosphine.

Par action de l'anion **1** sur le bromo-5 pentadiène-1, 2 **2** dans le tétrahydrofuranne, il se forme un composé intermédiaire **3** qui n'a pas été isolé et dont le spectre infrarouge est compatible avec une structure σ-alkyl ω-allénique (ν C≡O 1 940 et 1 855 cm^{-1}) [([3]), ([4])]. Le dérivé **3** après transformation en complexe σ-acyle qui n'est pas observé se cyclise en complexe η^3-allyl cyclopenténone **4** (ν C≡O 1 830, ν C=O 1 680 cm^{-1}) (Rdt % = 70 % à partir de l'anion **1**) :

$$\underset{\mathbf{1}}{CpMo(CO)_2PPh_3^-} + \underset{\mathbf{2}}{Br(CH_2)_2CH=C=CH_2}$$

$$\xrightarrow[25°]{1\,H} \underset{\mathbf{3}}{[CpMo(CO)_2PPh_3(CH_2)_2CH=C=CH_2]}$$

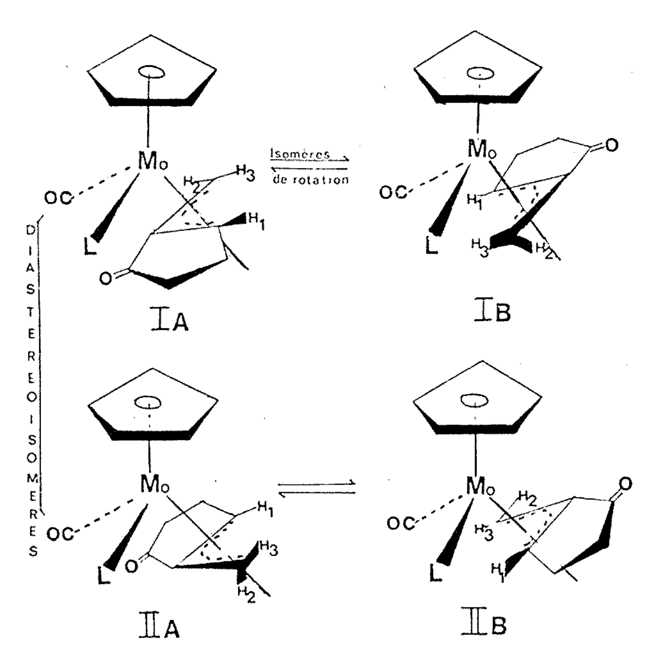
$$\xrightarrow[\text{ou } 2\,H \text{ à } 60°C]{24\,H \text{ à } 25°C} \underset{\mathbf{4}}{CpMo(CO)PPh_3 \leftarrow (\eta^3\text{-allyl cyclopenténone})}$$

Dans le composé **4** le coordinat η^3-allylcyclopenténone possède une chiralité planaire; le molybdène est un centre chiral. Le complexe **4** peut donc exister sous forme de deux diastéréoisomères I et II ([3]).

Chacun de ces diastéréoisomères peut présenter deux conformations extrêmes A ou *endo*, B ou *exo*, comme pour les complexes analogues η^3-allyliques dicarbonylés du molybdène [([2]), ([3]), ([5]) à ([7])]. L'ensemble est représenté (pour un seul énantiomère dans chaque cas) sur la figure.

L'analyse du produit brut **4** par chromatographie sur plaques d'alumine ou de silice, montre qu'un seul diastéréoisomère est présent.

Il s'agit du diastéréoisomère I en conformation B ou exo comme l'ont établi une étude par RMN et une détermination de structure aux rayons X ([8]).



4 L=PPh_3; 5 L=CO (I identique à II)

Spectrographie de RMN des composés **4** et **5**. Étude de l'équilibre conformationnel. — Les résultats sont indiqués dans le tableau.

Tableau

Données RMN des composés **4** *et* **5**

N°	L	T (°C)	δ Cp (J PH)	δ H_1 (J PH_1)	δ H_2 (J PH_2)	δ H_3 (J PH_3)	J H_1H	J H_2H_3
4 IB (*a*)	PPh_3	37	4,72 (1)	3,02 (0)	2,35 (2)	0,14 (19)	4	3,5
5 A (*b*)	CO	−40	5,30	4,40	3,47	2,24	3,5	0
5 B (*b*)	CO	−40	5,10	3,60	3,01	1,28	4	3

δ (10^{-6}) J (Hz), solvant $CDCl_3$. Les hydrogènes méthyléniques du cycle résonnent sous forme de massif complexe entre 2 et 3.10^{-6}.

([a]) « Varian XL 100 », C_6H_6 réf. interne;

([b]) « Varian A 60 », $CDCl_3$ réf. interne, populations : **5** A, 0,40; **5** B, 0,60.

Les spectres de RMN à basse température du composé **5** montrent l'existence d'un équilibre entre deux isomères de rotation (coalescence des signaux à 21°C; $P_A=0{,}40$, $P_B=0{,}60$ à −40°C). Par contre aucune coalescence n'est observée sur les spectres du composé **4** quand la température varie de −60 à +60°C.

Pour les trois structures **4**, **5A**, **5B** le proton H_1 est couplé avec un des hydrogènes du carbone méthylénique du cycle en α de H_1. C'est le proton allylique résonnant à champ le plus faible ([1]). Les protons H_2 et H_3 présentant un couplage syn-anti voisin de 3 Hz sont attribuables au conformère B [([6]), ([3])]. Le composé **4** est donc dans la conformation B.

Dans les complexes η^1-hydrures ou η^1-alkyles du molybdène de structures voisines du complexe **4** les couplages avec le phosphore vérifient l'inégalité suivante :

$$J\,PH\ cis > J\,PH\ trans \quad [(^4), (^9)].$$

La présence de couplages entre les protons H_2 ou H_3 et le phosphore ($J\,PH_3 = 19$ Hz, $J\,PH_2 = 2$ Hz, $J\,PH_1 = 0$) avait donc permis de supposer ([3]) que les protons H_2 et H_3 étaient en position *cis* par rapport au phosphore, c'est-à-dire qu'il s'agissait du diastéréoisomère I sous conformation B.

Le déplacement de l'équilibre conformationnel vers la conformation B lorsque l'on remplace le coordinat carbonylé par le coordinat triphényl phosphine peut être expliqué par une interaction stérique du coordinat cyclopenténone et de la phosphine dans la conformation A. L'influence des coordinats phosphorés sur l'équilibre des complexes η^3-allyliques du molybdène est en cours d'étude et fera l'objet d'un prochain article.

(*) Séance du 13 mars 1978.

([1]) J. L. ROUSTAN, J. BENAIM, C. CHARRIER et J. Y. MEROUR, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1953.
([2]) J. L. ROUSTAN, *Thèse*, Paris, 1972.
([3]) J. COLLIN, *Thèse*, Paris, 1977.
([4]) J. W. FALLER et A. S. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5852.
([5]) J. Y. MEROUR, *Thèse*, Paris, 1973.
([6]) J. W. FALLER, CHIN-CHUN CHEN, M. J. MATTINA et A. JAKUBOWSKI, *J. Organometal. Chem.*, 52, 1973, p. 361.
([7]) J. W. FALLER et A. M. ROSAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 1976, p. 3388.
([8]) Détermination de structure effectuée par le Professeur Y. Jeannin, résultats non publiés.
([9]) R. POILBLANC et P. KALK, *J. Organometal Chem.*, 19, 1969, p. 115.
([10]) Adresse présente : University of Ottawa, Department of Chemistry, Ottawa ONT KIN 6N5 Canada.

Laboratoire de Recherches de Chimie organique, E.R.A. 390,
E.N.S.C.P., 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75005 *Paris*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Élaboration et caractérisation de nouveaux matériaux vitrocéramiques poreux pour utilisation en orthopédie.* Note (*) de **François Pernot, Jerzy Zarzycki, François Bonnel** et **Pierre Rabischong,** présentée par M. Ivan Peyches.

Par la cristallisation contrôlée de « verres-mousses » d'alumino-phosphate de calcium, de nouveaux matériaux vitrocéramiques poreux ont été élaborés. Ils sont destinés au remplacement prothétique des os. Leurs principales propriétés ont été étudiées : porosité, diamètres moyens des pores et des interconnections entre eux, caractéristiques mécaniques.

New porous vitroceramic materials have been prepared by the controlled crystallization of calcium alumino-phosphate foam glasses for use in prosthetic bone replacement. A study was made of their principal properties: porosity, average pore diameter, interconnections between the pores and mechanical characteristics.

L'utilisation de *vitrocéramiques* (ce sont des matériaux polycristallins obtenus par la cristallisation contrôlée de verres) à porosité ouverte présente un grand intérêt dans la réalisation des prothèses implantables dans les os : leur tenue mécanique est meilleure que celle des céramiques poreuses étudiées antérieurement ([1]), comme ces dernières, leur texture est plus proche de celle des os, qui s'accommodent mieux de leur présence, que de celle des métaux utilisés actuellement. Elles permettent aussi de supprimer les ciments, puisque l'ancrage s'effectue par englobement et colonisation des implants par du tissu osseux minéralisé. Dans le cas des céramiques inertes chimiquement, ce phénomène n'était possible que si les diamètres d'interconnection entre les pores dépassaient 100 μ; à partir de 15 μ toutefois, une pénétration de tissu fibreux avait pu être observée ([1]). Si les compositions des vitrocéramiques sont choisies de telle sorte qu'elles soient en partie *biodégradables*, il suffit que les interconnections de départ soient de 15 μ environ car le tissu fibreux peut progressivement évoluer vers l'os minéralisé, grâce à l'agrandissement des ouvertures.

MÉTHODE DE PRÉPARATION DU MATÉRIAU POREUX, CHOIX DU VERRE DE BASE. — La méthode utilisée est une de celles qui permet d'obtenir un verre-mousse ([2]). Les deux étapes propres à la fabrication d'un tel matériau (le frittage des grains de verre et la réaction chimique de gonflement entre le verre et l'agent moussant — dans ces expériences le carbonate de calcium) sont suivies d'une troisième : la cristallisation qui transforme le matériau en vitrocéramique, le rigidifie et arrête ainsi le gonflement. Les températures d'élaboration sont supérieures à la température T_g de transition vitreuse.

Pour obtenir un matériau qui soit à la fois bien toléré, colonisé et, si possible, assimilable par le tissu osseux, le choix du verre de départ a été orienté vers des compositions à base de métaphosphate de calcium, le seul phosphate calcique vitrifiable. La plus satisfaisante est constituée par un mélange de 80 % de $Ca(PO_3)_2$ et de 20 % de $AlPO_4$; elle a été déterminée par analyse thermique différentielle.

Le thermogramme de ce verre (*fig.* 1 *a*) montre un phénomène endothermique dans l'intervalle ABC; au milieu, se situe le T_g ($\simeq 525°$). Après un retour à la ligne de base entre C et D, s'amorce en D, le pic exothermique de cristallisation.

En traitant le mélange (verre + $CaCO_3$) vers 650°, les deux premières étapes (frittage et gonflement) se développent, sans que la cristallisation progresse rapidement, puisque la

température choisie entre C et D est en dessous de la zone du pic exothermique. Dans ce cas, la plupart des diamètres d'interconnection entre les pores atteignent et dépassent 15 μ comme on le verra plus loin. Les cristaux formés sont principalement du métaphosphate de calcium : Ca $(PO_3)_2$; une seconde phase n'a pu toutefois être caractérisée.

Le verre de métaphosphate de calcium pur ne donne pas de résultats satisfaisants. Sa courbe d'ATD (*fig.* 1 *b*) ne montre pas de palier CD, il est impossible de choisir une température de traitement appropriée : le mélange (verre, $CaCO_3$) cristallise trop rapidement.

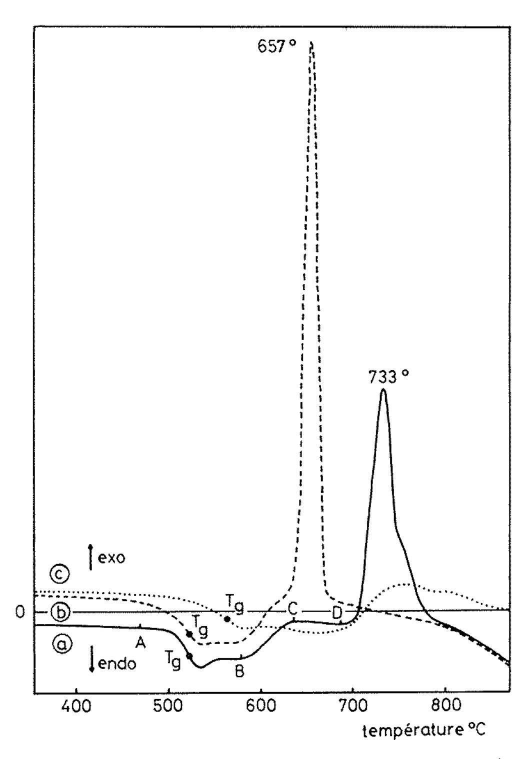


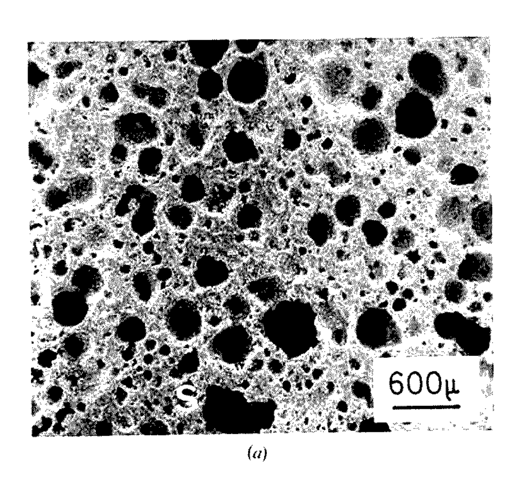
Fig. 1. — Thermogrammes de différents verres de base essayés pour la fabrication de vitrocéramiques poreuses : (*a*) verre d'alumino-phosphate de calcium [80 Ca $(PO_3)_2$-20 $AlPO_4$]; (*b*) verre de métaphosphate de calcium pur; (*c*) verre sodo-calcique industriel sans cristallisation.

Au contraire, si l'on opère sur un mélange dont le verre de base (un verre sodo-calcique industriel) ne cristallise pas (*fig.* 1 *c*), il n'y a plus aucun phénomène pour stopper le gonflement : les produits ont de très gros pores, ils sont très légers et s'écrasent entre les doigts.

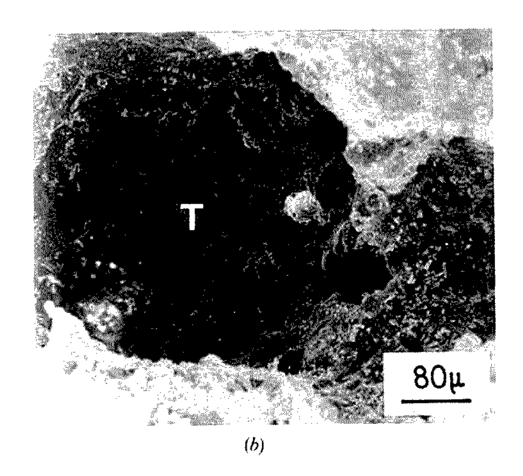
Explication des Planches

Planche I

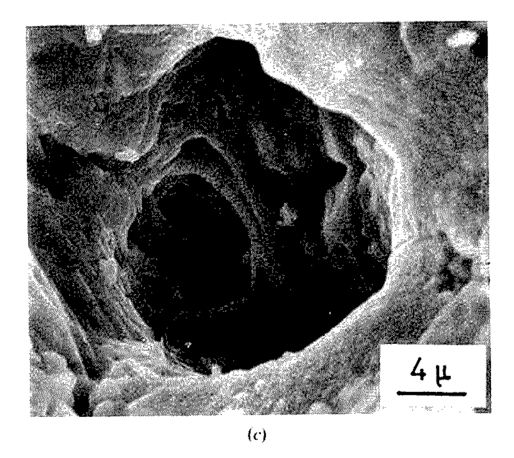
Mise en évidence de la porosité ouverte par microscopie à balayage : (*a*) vue générale de la surface d'un matériau à 50 % de porosité totale; (*b*) agrandissement du trou S; (*c*) agrandissement du trou T.



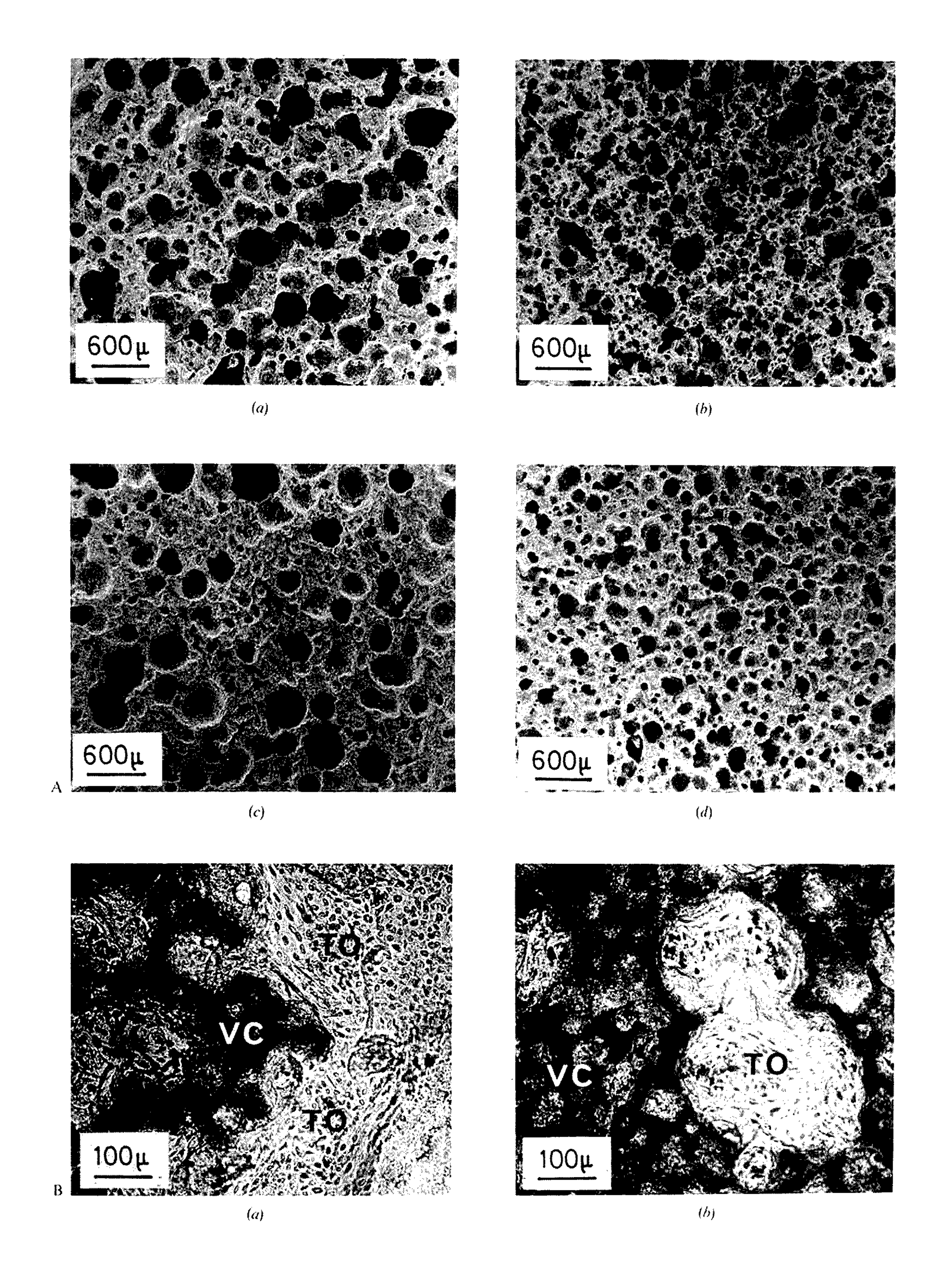
(a)



(b)



(c)



(a) (b)

(c) (d)

(a) (b)

Planche II

A, vue au microscope à balayage de la surface de matériaux de différentes porosités : (*a*) 65 %, (*b*) 50 %, (*c*) 70 %, (*d*) (50 %). B, observation, par microscope optique, de l'ostéogénèse dans les matériaux vitrocéramiques poreux : (*a*) condensation osseuse à la périphérie de l'implant; (*b*) colonisation à l'intérieur des pores. TO, tissu osseux; VC, vitrocéramique.

Étude des matériaux obtenus. — (*a*) *Porosité.* — La porosité ouverte, mesurée par la méthode d'Archimède ([3]), varie entre 75 et 35 % en volume; elle dépend de la quantité d'agent moussant, de la conduite et des températures de traitement. Elle est pratiquement égale à la porosité totale calculée à partir de la densité absolue des matériaux ([3]); il y a donc bien interconnection entre les pores, ce que confirment les observations faites au microscope

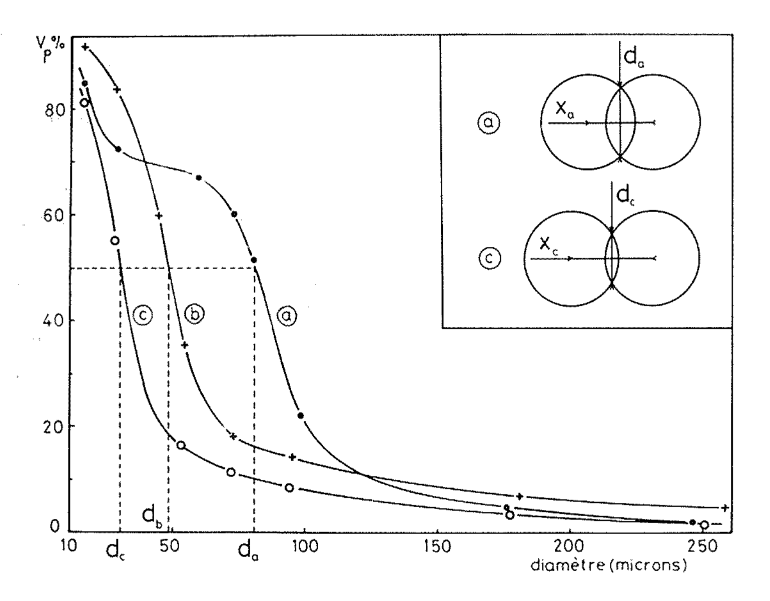


Fig. 2. — Courbes de distribution des diamètres d'interconnection, établies au porosimètre à mercure ([1]) : V_p, fraction volumique occupée par des pores qui communiquent par des ouvertures de diamètre supérieur ou égal à *d*. Porosité des matériaux : (*a*) 65 %; (*b*) 70 %; (*c*) 50 %. En encart modèles représentatifs des matériaux à 65 et 50 % de porosité.

à balayage (*pl. I*) : au fond du trou S situé à la surface d'un matériau à 50 % de porosité (*a*) on distingue un autre trou T (*b*) qui s'avère être l'entrée d'un canal pénétrant vers des pores plus profonds (*c*).

Quelle que soit la porosité, les diamètres d'interconnection entre les pores sont généralement supérieurs à 15 μ, comme le montrent les courbes de répartition (*fig.* 2) déterminées à l'aide d'un porosimètre à mercure [([1]), ([4])]. Ce sont des courbes cumulées, sigmoïdales et pour chacune d'elles, un diamètre moyen d'interconnection peut être défini par l'abscisse d_i du point correspondant à 50 % du volume des pores.

D'après les observations faites au microscope à balayage [*pl. II*, A, (*a*) à (*d*)], les pores peuvent être considérés comme des sphères sécantes; soient D, le diamètre moyen; *x*, la

distance moyenne des centres dans un matériau donné. Il est possible alors d'établir une corrélation avec les courbes tracées figure 2, puisque les diamètres d'interconnection ne sont autres que ceux des cercles d'intersection entre les sphères.

Pour les deux matériaux représentés [*pl. II*, A, (*a*) et (*c*)], on a approximativement $D_a = D_c$, mais les porosités sont différentes, respectivement 65 et 50 %, ce qui entraîne x_a inférieur à x_c et par suite d_a supérieur à d_c (voir encart, *fig.* 2). C'est bien ce que montrent les courbes 2 *a* et 2 *c*.

Au contraire, si les porosités sont suffisamment élevées, et assez voisines (65 et 70 %) et si D_a est supérieur à D_b [*pl. II*, A, (*a*) et (*b*)], on démontre que d_a est également supérieur à d_b. C'est aussi ce qu'indiquent les courbes 2 *a* et 2 *b*.

Si au cours du traitement d'élaboration la cristallisation est plus rapide, les pores sont plus petits pour une même porosité [*pl. II*, A, (*c*) et (*d*)].

(*b*) *Propriétés mécaniques.* — Suivant la porosité du matériau, la *contrainte maximale de rupture* varie entre 7 et $40 \cdot 10^6$ $N \cdot m^{-2}$. Elle est obtenue à partir d'expériences de flexion en quatre points, qui permettent aussi de calculer le *module d'Young* : il est compris entre 3 et $25 \cdot 10^9$ $N \cdot m^{-2}$ et dépend aussi de la porosité; il se mesure également à l'élasticimètre de Cabarat (5).

CONCLUSION. — En utilisant une méthode de préparation des verres-mousses et en contrôlant la cristallisation de ces derniers, un nouveau type de matériaux vitrocéramiques à porosité ouverte a été obtenu. Ils donnent de grands espoirs, pour une utilisation dans la fabrication des prothèses implantables dans l'os, puisqu'outre une bonne tolérance, la formation d'os minéralisé a pu être observée tant à la périphérie [*pl. II*, B, (*a*)] qu'à l'*intérieur des implants* [*pl. II*, B, (*b*)]. Ce dernier résultat pourrait être dû à une biodégradation active au moins au niveau des interconnections, puisque les diamètres de passage entre les pores sont généralement inférieurs à 100 μ.

(*) Séance du 28 mars 1978.

(1) J. J. KLAWITTER et S. F. HULBERT, *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, 2, 1971, p. 161-229.
(2) E. D. SCHULZ, *Silikattechnik*, 5, 1954, p. 343-346.
(3) *Matériaux réfractaires*, Recueil des recommandations P.R.E., Fédération européenne des Fabricants de Produits réfractaires, 1972.
(4) C. A. JOUENNE, *Céramique générale. Notions de Physicochimie*, II, 1960, Gauthier-Villars, Paris.
(5) R. CABARAT, *Verres réfract.*, 1, 1947, p. 26-31.

F. P. et J. Z. :
Laboratoire des Verres du C.N.R.S. et Laboratoire de Science des Matériaux, Université de Montpellier-II, 34060 Montpellier Cedex;
F. B. et P. R. :
Unité 103 de Recherches biomécaniques, I.N.S.E.R.M., avenue des Moulins, 34000 Montpellier.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Coadsorption de l'éthylène et de l'oxygène sur rhénium polycristallin*. Note (*) de **Robert Ducros, Marc Alnot** et **Albert Cassuto,** transmise par M. Jean Barriol.

On a étudié par désorption thermique la coadsorption de l'éthylène et de l'oxygène sur ruban de rhénium polycristallin. On obtient de l'oxyde de carbone correspondant aux états β obtenus par la même technique lors de l'adsorption de l'oxyde de carbone sur la même surface. La comparaison de ces deux résultats permet de conclure que la dissociation de la molécule d'oxyde de carbone dans l'état β est une hypothèse plausible. Ces résultats apportent des précisions intéressantes sur la dissociation de la molécule d'éthylène adsorbée.

Ethylene and oxygen coadsorption on polycrystalline rhenium ribbon has been studied by thermal desorption. Carbon monoxide is obtained on the same β states as those observed when carbon monoxide is directly adsorbed on the same surface. Comparison between these results shows that dissociation of adsorbed carbon monoxide in the β state is a possible assumption. These results also give interesting information about the dissociation of ethylene adsorbed molecule.

Après avoir été longtemps une question controversée ([1]), la dissociation de l'oxyde de carbone adsorbé dans l'état β sur le tungstène polycristallin et monocristallin est maintenant admise. E. Umbach, J. C. Fuggle et D. Menzel ([2]), E. W. Plummer, B. J. Waclawski, T. V. Vorburger et C. E. Kuyatt ([3]) l'ont bien montré grâce à des mesures par spectroscopie de photoélectrons sur W (110) et W (100). C. H. Steinbruckel et R. Gomer ([4]) sont arrivés aux mêmes conclusions par des expériences de désorption thermique programmée, diffraction d'électrons lents et spectroscopie de photoélectrons sur W (110), mais ils estiment qu'une interaction forte doit encore exister entre atomes de carbone et d'oxygène adsorbés. Pour interpréter les résultats obtenus lors de l'adsorption de l'oxyde de carbone sur W (110) par désorption thermique. D. A. King et G. C. Goymour font également intervenir une énergie d'interaction latérale entre atomes de carbone et d'oxygène.

Des travaux ont été effectués au laboratoire sur l'adsorption de l'oxyde de carbone sur rubans de rhénium polycristallin par désorption thermique ([6]) et mesure du potentiel de sortie ([7]). Sur une surface saturée à température ordinaire on trouve deux types d'état : deux états α dont la vitesse maximale de désorption se situe entre 400 et 500 K et qui présentent une cinétique de désorption du premier ordre et deux états β qui désorbent à plus haute température 800 et 1 000 K et présentent une cinétique apparente du premier ordre pour l'état de basse température et une cinétique apparente du second ordre pour l'état de haute température.

Ces résultats ont été interprétés grâce au modèle de D. A. King et G. C. Goymour ([5]) et ont permis de calculer les différents paramètres qui interviennent dans ce modèle. Ils nous ont conduits à admettre que l'oxyde de carbone adsorbé dans l'état β était dissocié alors que les espèces α correspondent à des molécules probablement adsorbées en position debout.

Afin de compléter ces mesures il nous est apparu intéressant d'examiner sur les mêmes rubans de rhénium polycristallin les spectres de désorption thermique obtenus en apportant en surface à température ordinaire l'oxygène et le carbone à partir d'espèces différentes : l'oxygène et l'éthylène.

L'installation utilisée a été décrite par ailleurs ([8]). L'échantillon métallique — un ruban de 3/100 de millimètre d'épaisseur et de 35 cm de longueur — est de même nature et de même provenance que celui utilisé précédemment [([6]), ([7])]. Ce ruban suspendu par deux amenées de courant dans une enceinte où le vide résiduel est de 10^{-10} Torr après étuvage est chauffé par effet Joule. La vitesse de montée en température utilisée pour la désorption thermique est de

2.6 K/s. Signalons enfin que pour chaque mesure la surface est à température ordinaire soumise à une exposition donnée en oxygène et saturée ensuite en éthylène et qu'entre chaque mesure elle est nettoyée par chauffage sous 10^{-6} Torr d'oxygène pour éliminer le carbone et flashée sous vide pour éliminer l'oxygène.

On donne sur la figure 1 les spectres de désorption de l'oxyde de carbone obtenus pour des expositions croissantes d'oxygène.

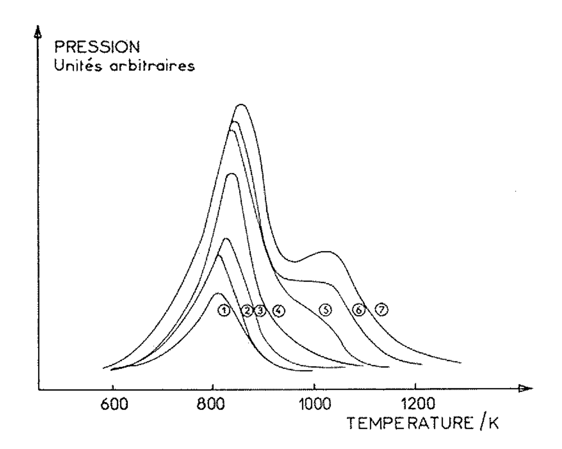


Fig. 1. – Spectres de désorption thermique de l'oxyde de carbone obtenus lors de la coadsorption de l'éthylène et de l'oxygène pour des quantités croissantes d'oxygène préadsorbé.

Courbes	Oxygène préadsorbé exposition en Langmuir (1 L = 10^{-6} torr.s)	Quantités d'oxyde de carbone désorbé (molécule/cm^2)
1.	0,15	$6,7.10^{13}$
2.	0,27	$8,4.10^{13}$
3.	0,4	$1,2.10^{14}$
4.	0,58	$1,7.10^{14}$
5.	1,3	$2,3.10^{14}$
6.	1,5	$3,2.10^{14}$
7.	2	$4,3.10^{14}$

Ces courbes sont très proches des spectres β qui ont été obtenus lors de l'adsorption du monoxyde de carbone sur la même surface ([6]), alors qu'on n'observe pas ici la formation d'espèce α. On remarque cependant que la température du maximum se déplace vers les hautes températures lorsque la quantité d'oxyde de carbone formé augmente, la variation est d'environ 60° entre les deux courbes extrêmes. Ce résultat indique une énergie de liaison croissante entre l'oxyde de carbone et le substrat et pourrait s'expliquer par le degré de recouvrement croissant en oxygène de la surface auquel les différentes courbes correspondent. Malgré cette différence nous avons utilisé comme précédemment le modèle de D. A. King et G. C. Goymour ([5]) pour interpréter nos résultats.

Rappelons que dans ce modèle la vitesse de désorption du monoxyde de carbone peut s'écrire :

$$\frac{dN_{CO}}{dt} = K \frac{kT}{h} \frac{f_{\neq}}{f_{CO}} f(n) \exp\left(-\frac{E(n)}{RT}\right),$$

avec $f_{\neq}$, f_{CO} fonctions de partition du complexe activé et de la molécule adsorbée.

$f(n)$, fonction donnant le nombre de couple CO soit :

$$f(n) = \frac{1}{4} z N_s \left[\Theta - \frac{2\Theta(1-\Theta)}{B^{1/2}+1}\right],$$

où z est le nombre de proches voisins autour d'un site d'adsorption; N_s, le nombre de sites d'adsorption à saturation; Θ, le taux de recouvrement

$$\Theta = \frac{n_0 + n_c}{N_s}$$

et

$$B = 1 - 4\,\Theta\,(1-\Theta)\left(1 - \exp\frac{\omega}{RT}\right),$$

ω étant l'énergie d'interaction latérale entre atomes adsorbés sur des sites en premiers voisins et

$$E = E(0) + z\,\omega\left(1 - \frac{(1-2\,\Theta)}{B^{1/2}}\right),$$

où E (0), énergie d'activation de désorption à taux de recouvrement nul.

A partir de ce modèle nos résultats ont été traités sur ordinateur par une méthode d'optimisation identique à celle utilisée par M. Alnot et coll. [6]. Nous avons obtenu les valeurs des paramètres indiqués sur le tableau et les courbes de désorption données sur la

TABLEAU

Paramètres calculés par optimisation à partir des résultats expérimentaux obtenus lors de la coadsorption de l'oxygène de carbone et de l'oxygène, et de la coadsorption de l'éthylène et de l'oxygène.

	E (0)	ω	KF ≠ /F ω	n_s	Z
Coadsorption $CO + O_2$..........	69,6	−3,07	7,09	$5,6.10^{14}$	2
Coadsorption $C_2H_4 + O_2$.........	69,3	−2,67	8,09	$7,2.10^{14}$	2

figure 2. Sur ce tableau sont également portées les valeurs des paramètres obtenus par M. Alnot et coll. [6] lors de l'adsorption du CO sur rhénium polycristallin. Les résultats obtenus par ces deux expériences sont très voisins.

Sans en apporter la preuve irréfutable, ces résultats indiquent que l'adsorption dissociative de l'oxyde de carbone dans les états β est une hypothèse plausible. Il faut signaler d'autre part que le carbone se trouve à température ordinaire lié à des atomes d'hydrogène puisqu'on sait par ailleurs qu'à température ordinaire l'éthylène adsorbé sur rhénium polycristallin n'est que partiellement dissocié [8]. La déshydrogénation complète n'a lieu qu'à 770 K environ.

L'absence d'états α qui se désorbent par ailleurs à 400 et 500 K pourrait s'expliquer par la présence d'hydrogène en surface dans ce domaine de température.

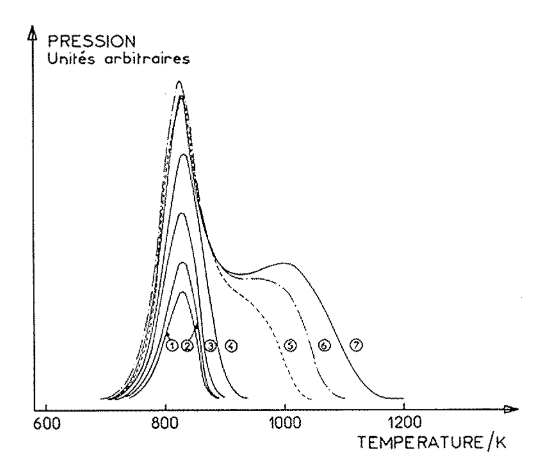


Fig. 2. – Spectres de désorption thermique de l'oxyde de carbone obtenus par optimisation des résultats expérimentaux en utilisant le modèle d'adsorption dissociative de l'oxyde de carbone de G. C. Goymour et D. A. King (*voir* texte).

Ces résultats montrent enfin que la liaison C=C de la molécule d'éthylène commence à se rompre aux environs de 600 K. Des travaux antérieurs [9] nous avaient montré que cette dissociation devait se produire à une température inférieure à 900 K. On apporte ici une précision intéressante à ce problème.

(*) Séance du 28 mars 1978.

(1) R. GOMER, *Jap. J. Appl. Phys.*, Suppl. 2, Pt 2, 1974, p. 213; *Proc. 2nd Internat. Conf. on Solid. Surfaces*, Kyoto, Japan, 1974.

(2) E. UMBACH, J. C. FUGGLE et D. MENZEL, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 10, 1975, p. 13.

(3) E. W. PLUMMER, B. J. WACLAWSKI, T. V. VORBURGER et C. E. KUYATT, *Progress Surf. Sc.*, 7, 1976, p. 149.

(4) Ch. STEINBRUCHEL et R. GOMER, *Surf. Sc.*, 67, 1977, p. 21.

(5) D. A. KING et G. C. GOYMOUR, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*, 69, 1973, p. 749.

(6) M. ALNOT, J. J. EHRHARDT, J. FUSY et A. CASSUTO, *Surf. Sc.*, 46, 1974, p. 81.

(7) J. J. EHRHARDT, J. FUSY et A. CASSUTO, *J. Spectr. et microsc. électron.*, 1, 1976, p. 415.

Laboratoire de Recherches sur les Interactions Gaz-Solides,
Laboratoire Maurice-Letort, route de Vandœuvre, B. P. n° 104, 54600 *Villers-les-Nancy*.

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Acidités comparées de substances organiques dans le diméthylsulfoxyde anhydre.* Note (*) de **Jacques Chrisment, Daniel Nicole** et **Jean-Jacques Delpuech,** transmise par M. Jean Barriol.

Une échelle absolue de pH est établie dans le diméthylsulfoxyde anhydre moyennement basique (pH 11 à 28) au moyen d'indicateurs colorés. Les pK de 25 acides organiques ont été mesurés : 4 sels de phosphonium (– 1,0 à 5,3), 3 sels d'ammonium (9,3 à 11,3), 4 phénols (11,0 à 16,4), 1 thiol (14,3), 5 alcools (18,6 à 22,2) et 8 acétyléniques (22,6 à 27,6).

An absolute pK *scale has been established in moderately basic anhydrous Dimethyl Sulphoxide solution* (pH 11 *to* 28), *using a set of overlapping indicators. The* pK *values of* 25 *organic acids were measured:* 4 *phosphonium salts* (– 1.0 *to* 5.3), 3 *ammonium salts* (9.3 *to* 11.3), 4 *phenols* (11.0 *to* 16.4), 1 *thiol* (14.3), 5 *alcohols* (18.6 *to* 22.2) *and* 8 *acetylenics* (22.6 *to* 27.6).

Le présent travail consiste à mesurer les acidités absolues de sels d'ammonium, de phosphonium, d'alcools, thiols, phénols et acétyléniques, dans un solvant non aqueux : le diméthylsulfoxyde, choisi en raison de son bon pouvoir dissociant ([1]) et de sa faible constante d'autoprotolyse ([2]) (pK_{DMSO} 33,3). Ces mesures sont destinées à permettre des déterminations cinétiques conduites parallèlement. Toutefois la variété des corps étudiés a conduit à l'établissement d'une échelle de pH relativement complète dans le DMSO, qu'il nous a paru utile de mettre à la disposition d'utilisateurs potentiels.

La première étape de ce travail a consisté à établir une échelle de pK dans le DMSO au moyen d'indicateurs colorés, sur un grand domaine d'acidité (pH $\simeq$ 1 à 26) par la méthode de chevauchement de Hammett. En *milieu acide* (pH $\simeq$ 0 à 5), le pK de deux indicateurs a été mesuré : la nitro-3 aniline et le dinitro-2.4 phénol [([4]), ([5])], au moyen d'un acide fort CF_3SO_3H ([1]). Ces deux pK (respectivement 0,9 et 5,1) sont proches de ceux donnés dans la littérature [1,02 ([6]) et 5,20 ([7])]. Compte tenu de cet accord, les pK des indicateurs couvrant la zone d'acidité moyenne (pH $\leqq$ 11) sont empruntés aux travaux de Kolthoff ([8]). En *milieu basique* (pH $\simeq$ 11 à 26), plusieurs études ont été réalisées dans le DMSO pur [([1]), ([9])]. Les divergences constatées entre les différentes mesures nous ont amenés à établir notre propre échelle d'acidité. Les indicateurs utilisés sont des anilines ou diphénylamines substituées, obéissant toutes à la loi de Beer-Lambert. Les absorptions moléculaires ε_0 de la forme I^- sont déterminées dans le DMSO contenant un excès de carbanion méthylsulphinyle (anion dimsyle) préparé selon la méthode de Corey ([10]). Le rapport r_1 des concentrations des deux formes HI et I^- est calculé à partir de la densité optique D, au maximum de la courbe d'absorption. La méthode utilisée est celle de recouvrement de Hammett : deux paires d'indicateurs s'imbriquant l'un dans l'autre (1 et 2) sont, soit additionnées successivement dans une même solution tamponnée lorsque les deux formes anioniques absorbent à des longueurs d'onde différentes, soit mises dans une même solution dans le cas contraire. Le point d'ancrage est le bleu de bromothymol dont le pK 11,3 a été déterminé par Kolthoff ([8]); pK_2 est déduit de pK_1 en mesurant les deux rapports r_1 et r_2 correspondant

$$pK_2 = pK_1 + \log \frac{r_2}{r_1}.$$

Les corrections d'activité ionique s'annulent mutuellement, tous les indicateurs ayant la même charge type. Les pK obtenus sont représentés dans le tableau. Les différentes valeurs sont obtenues avec une erreur absolue d'environ 0,1 unité pK. La coïncidence de nos

résultats avec ceux de Dolman et Stewart ([11]) n'est pas obligatoire, étant donné la différence des états standards pour les deux échelles (solution infiniment diluée dans le DMSO ou dans l'eau). D'autre part, la valeur de 14,8 pour le pK de la dinitro-2.4 aniline est identique à celle mesurée par Ritchie et Uschold ([12]) dans le DMSO pur.

TABLEAU

Mesures d'acidités absolues dans le DMSO *à* 25°C

Indicateurs		Indicateurs	
Nitro-4 aniline	−0,73[6]	Dinitro-2.4 aniline	14,8
Nitro-3 aniline	0,9	Dichloro-2.5 nitro-4 aniline	16,2
Méthyl-4 nitro-3 aniline	1,67[6]	Nitro-2 diphénylamine	17,7
Chloro-4 dinitro-2.6. phénol	3,5[8]	Nitro-4 aniline	19,2
Dinitro-2.4 phénol	5,1	Chloro-3 diphénylamine	21,4
Vert de bromocrésol	7,3[8]	Dichloro-2.6 aniline	22,5
Dibromothymolbenzéïne	9,5[8]	Dichloro-2.4 aniline	23,4
Nitro-4 phénol	11,0[8]	Dichloro-3.4 aniline	24,4
Bleu de bromothymol	11,3[8]	Chloro-3 aniline	25,7
Bromo-6 dinitro-2.4 aniline	13,4		

Composés		Composés	
Sels de phosphonium :		*Alcools* :	
$Ph_2(CH_3)PH^+$	−1,0	CCl_3CH_2OH	18,6
$Ph(CH_3)_2PH^+$	2,1	$CH\equiv CCH_2OH$	19,8
$(CH_3)_3PH^+$	5,1	$C_6H_5CH_2OH$	21,3
$(C_2H_5)_3PH^+$	5,2	CH_3CH_2OH	21,9
Sels d'ammonium :		Méthyl-1 cyclohexanol	22,2[13]
1-*cis* (2,6)-triméthylpiperidinium	9,3[15]	*Acétyléniques* :	
NH_4^+	10,5[15]	$C_6H_5C\equiv CH$	22,6
$MeNH_3^+$	11,3[15]	$CH_3OCH_2C\equiv CH$	23,5
Phénols :		$(CH_3)_2NCH_2C\equiv CH$	24,2
Nitro-4 phénol	11,0[8]	$CH_2OHC\equiv CH$	24,7[5]
Chloro-3 phénol	14,7	$CH\equiv CH$	25,5 ([a])
Phénol	16,0	$C_4H_9C\equiv CH$	26,7
t-Bu-4 phénol	16,4	$CH_3C\equiv CH$	27,4
Thiol :		$(CH_3)_3C\equiv CH$	27,6
$C_6H_5CH_2SH$	14,3		

([a]) Corrigé d'un facteur statistique de 0,3.

Les différents composés étudiés se répartissent en deux groupes :

1° couples BH^+/B : *sels d'ammonium et de phosphonium.*

Leur pK est déterminé en mesurant au moyen d'un indicateur approprié le pH obtenu à demi-neutralisation, en utilisant l'acide fort CF_3SO_3H. L'acidité des sels de phosphonium augmente par passage de l'eau au DMSO; $\Delta pK = pK_{PH^+}^{DMSO} - pK_{PH^+}^{H_2O}$. Cette variation, importante et négative, contraste avec celle, beaucoup plus faible, tantôt positive, tantôt négative, observée dans le cas des amines ([13]). Si l'on se tourne vers les effets

structuraux, on constate une grande régularité dans la séquence des sels de phosphonium [13], si l'on excepte le sel de triéthylphosphonium, conduisant à une relation de Taft-Ingold [14] :

$$pK_{PH^+}^{DMSO} = -5{,}141\,\Sigma\,\sigma^* + 5{,}158.$$

2° couples BH/B^- : *phénols, thiols, alcools et acétyléniques.*

Tous ces corps sont plus acides que le DMSO lui-même et leur pK est déterminé comme pH à demi-neutralisation en utilisant l'ion dimsyle [10] dans des solutions diluées ($\sim 10^{-2}$ M) à l'exception de ceux des alcools qui sont mesurés en solution 0,3 M en raison de conditions cinétiques [4]. Les constantes d'acidité des *phénols* obéissent à une loi de Hammett [16], si l'on exclut le *p*-nitrophénol [4] :

$$pK = -3{,}094\,\sigma + 15{,}891.$$

Dans le cas des alcools, une relation de Taft-Ingold est également obtenue :

$$pK = -1{,}275\,\sigma^* + 22{,}003.$$

La principale remarque est la différence de 6 unités environ existant par rapport aux valeurs calculées dans l'eau [17], cette différence étant proche de celle obtenue pour les acides faibles de même nature : acide benzoïque [2], acétique [2], nitrométhane [12]. Les valeurs du pK des *acétyléniques* les plus acides [[5], [18]] (du phénylacétylène à la N,N-diméthyl-propargylamine) sont déterminées à partir des pH à demi-neutralisation dans des solutions diluées ($\sim 10^{-2}$ M), qui nécessitent l'emploi d'une boîte à gants sous argon purifié. Cette méthode classique s'avère imprécise dans le cas des acétyléniques les moins acides [19] (à partir de l'acétylène), leurs pK se trouvant proches de celui de l'eau résiduelle (10^{-2} M) dans le DMSO. Celui-ci, déterminé par demi-neutralisation (en l'absence de tout autre acide), s'élève à 27,1 [19]. Il est par ailleurs connu que ce pK décroît rapidement pour des teneurs croissantes en eau, comme le montre un graphique de Steiner cité par Ritchie [20], sur lequel se place correctement le point représentant notre propre mesure. Le cas d'un acétylénique dans un tel milieu est traité comme la neutralisation de deux monoacides : l'eau de pK = 27,1 et l'acétylénique de pK inconnu. Les constantes obtenues obéissent approximativement à une loi de Taft-Ingold :

$$pK = -4{,}40\,\sigma^* + 26{,}59,$$

où la sensibilité à l'effet de substituant est forte ($\rho^* = 4{,}40$). A titre de comparaison la différence de pK atteint 4,8 entre les deux acétyléniques extrêmes : phénylacétylène et propyne, alors qu'elle n'atteint que 1,7 entre les acides carboxyliques identiquement substitués : acide benzoïque et acide acétique [2], correspondant à $\rho^* = 1{,}3$ seulement. Ces constantes d'acidité sont vérifiées qualitativement par le sens des fréquences d'élongation ν_{C-H} de l'infrarouge [18] et quantitativement par les déplacements chimiques du carbone-13 porteur de l'hydrogène acide [5] :

$$\delta_{^{13}C}\,(\text{parties par million/TMS}) = -1{,}761\,pK + 119{,}62.$$

(*) Séance du 13 mars 1978.

(1) R. L. Benoit et C. Buisson, *Electrochimica Acta*, 18, 1973, p. 105.

(2) J. Courtot Coupez et L. Le Demezet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1033.

(3) J.-J. Delpuech et D. Nicole, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, p. 1025.

([4]) J.-J. DELPUECH et D. NICOLE, J. Chem. Soc., *Perkin Trans. II*, 1977, p. 570.
([5]) K. BOUATOUCH, J. CHRISMENT, J.-J. DELPUECH et D. NICOLE, *Org. Magn. Reson.*, 9, 1977, p. 523.
([6]) A. G. COOK et G. W. MASON, *J. Inorg. Nuclear. Chem.*, 28, 1966, p. 2579.
([7]) B. W. CLARE, D. COOK, E. C. F. KO, Y. C. MAC et A. J. PARKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1910.
([8]) I. M. KOLTHOFF, M. K. CHANTOONI et S. BHOWMIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 23.
([9]) F. G. BORDWELL et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 7006.
([10]) E. J. COREY et M. CHAYKOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 866; 87, 1965, p. 1345.
([11]) D. DOLMAN et R. STEWART, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 911.
([12]) C. D. RITCHIE et R. E. USCHOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1721.
([13]) D. NICOLE, *Thèse*, Nancy, 1977.
([14]) R. W. TAFT, *in* M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1956, chap. 13.
([15]) B. BIANCHIN, *Thèse*, Nancy, 1974.
([16]) L. P. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 96.
([17]) F. A. LONG et P. BALLINGER, *Proc. Intern. Symp.*, 1959, p. 152.
([18]) J. CHRISMENT et J.-J. DELPUECH, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1977, p. 407.
([19]) J. CHRISMENT, *Thèse*, Nancy, 1977.
([20]) C. D. RITCHIE, in *Solute-Solvent Interactions*, J. F. COETZEE et C. D. RITCHIE, éd., Marcel Dekker, New York, I, 1969, chap. 4.

Laboratoire de Chimie physique organique,
E.R.A. C.N.R.S. 222, *Université de Nancy-I*, Case officielle n° 140, 54037 *Nancy Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le comportement du système électrochimique* Li/Li^{+} *soumis à des cycles de polarisations anodique et cathodique dans une solution de perchlorate de lithium et de carbonate de propylène.* Note (*) de **Michel Garreau, Jacques Thévenin** et **Dominique Warin,** présentée par M. René Lucas.

Recherche des conditions optimales de fonctionnement d'une électrode de lithium dans un accumulateur utilisant ce métal comme électrode négative. On précise en particulier l'influence de la nature du substrat et on détermine les densités de courant et quantités d'électricité limites à utiliser pour éviter une altération rapide de l'interface métal-électrolyte au cours des opérations de cyclage.

Research of optimal conditions of lithium electrode behaviour in a secondary battery using this metal as negative electrode. In particular, we define the influence of the substrate nature and we determine the maximum current densities and electricity amounts in order to avoid a quick alteration of the metal-electrolyte interface during the cycling operations.

La mise au point d'accumulateurs de grande densité d'énergie massique à électrode de lithium se heurte actuellement à l'impossibilité de réaliser un nombre de cycles suffisamment élevé pour que de tels accumulateurs présentent un intérêt pratique. Ainsi, dans le cas d'un électrolyte aprotique classique constitué de perchlorate de lithium et de carbonate de propylène, ce nombre de cycles n'excède pas une dizaine [([1]), ([2])]. La dégradation rapide des propriétés de l'électrode de lithium a été attribuée à une croissance irrégulière, voire dendritique, du dépôt électrolytique et à un recouvrement progressif du métal déposé par une couche isolante.

Dans cette Note, nous montrerons que le nombre de cycles réalisables peut être considérablement augmenté dans la mesure où l'intervention des phénomènes précédemment cités est réduite par l'emploi d'un substrat de lithium convenablement traité et par la mise en œuvre de conditions d'électrolyse bien définies. Nous préciserons tout d'abord l'influence de la nature du substrat et de sa préparation initiale sur la structure du dépôt obtenu pendant la phase cathodique. Nous indiquerons ensuite les conditions optimales de fonctionnement de l'électrode de lithium en ce qui concerne deux paramètres essentiels : les densités de courant et les quantités d'électricité maximales à utiliser au cours d'un cycle.

Le système électrochimique étudié est le même que celui décrit dans une précédente Note ([3]) consacrée à la détermination des paramètres cinétiques du système électrochimique Li/Li^{+}. L'électrolyte est constitué par une solution molaire de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène, contenant moins de 10^{-2} g/l d'eau résiduelle. Les mesures sont effectuées avec une électrode à disque tournant à la vitesse de 2 000 tr/mn. Les propriétés électrochimiques et structurales du métal déposé ont été étudiées parallèlement sur des substrats polycristallins de nickel et de lithium.

Le rapport entre la quantité d'électricité Q_c fournie pour la formation d'un dépôt cathodique (charge de l'accumulateur) et la quantité d'électricité Q_a restituée ensuite par ce dépôt au cours de sa dissolution anodique (décharge) permet de définir l'efficacité E des cycles de fonctionnement de l'accumulateur [([1]), ([2])] :

$$E = \frac{Q_a}{Q_c} = \frac{J_a t_a}{J_c t_c}.$$

Dans la dernière expression, J, désigne la densité de courant et t, le temps d'électrolyse. Dans le cas d'un montage galvanostatique où les densités de courant utilisées sont les mêmes

pendant les phases anodique et cathodique, cette efficacité est donnée plus simplement par le rapport des temps d'électrolyse

(1) $$E = \frac{t_a}{t_c}.$$

La détermination de ces temps est relativement aisée lorsque le substrat initial est de nature différente du métal déposé et ne forme pas d'alliage avec le lithium; la fin de la dissolution du dépôt est alors mise en évidence sans ambiguïté par l'apparition d'une variation rapide du potentiel de l'électrode.

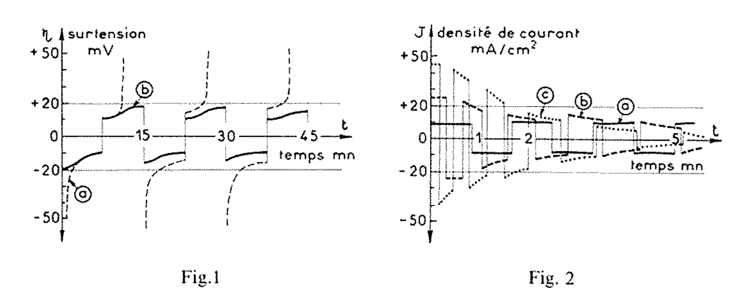


Fig. 1. — Évolution de la surtension en régime galvanostatique à la densité de courant J = 1 mA/cm² avec une quantité d'électricité Q = 1 C/cm² : (*a*) substrat de nickel poli mécaniquement; (*b*) substrat de lithium coupé au scalpel.

Fig. 2. — Évolution de la densité de courant en régime potentiostatique lors d'opérations de cyclage avec une quantité d'électricité Q = 1 C/cm² polarisation symétrique : (*a*) $\eta = \pm 50$ mV; (*b*) $\eta = \pm 150$ mV; (*c*) $\eta = \pm 300$ mV.

Les courbes de la figure 1 montrent l'évolution des surtensions relevées au cours de successions de cycles réalisées avec une densité de courant de 1 mA/cm² et une quantité d'électricité de 1 C/cm². Les courbes (*a*) *et* (*b*) sont caractéristiques respectivement d'un substrat de nickel poli mécaniquement et d'un substrat de lithium coupé à l'aide d'un scalpel. Nous constatons tout d'abord que les deux types d'électrodes atteignent la surtension de 10 mV correspondant aux conditions de fonctionnement sensiblement réversibles, définies dans une étude cinétique antérieure ([3]), dès que la quantité d'électricité fournie au cours de la première phase cathodique dépasse 0,5 C/cm². Lors de l'étape suivante de dissolution anodique, dans le cas du substrat de nickel, la brusque variation de surtension indiquant la fin de la dissolution du dépôt intervient bien avant la fin du cycle, conduisant à une efficacité E de l'ordre de 60 % pour ce premier cycle. Dans le cas du substrat de lithium, nous obtenons par contre l'allure symétrique des courbes anodique et cathodique attendue d'un phénomène réversible correspondant à une efficacité de cyclage de 100 %. L'observation de la surface des électrodes montre, par ailleurs, que seul le dépôt formé sur le substrat de lithium disparaît entièrement ([4]).

Les observations en microscopie électronique à balayage permettent de rattacher les différences de comportement des dépôts formés sur les substrats de nickel et de lithium à une différence de leur morphologie. Nous remarquons, en effet, que sur le nickel les dépôts prennent rapidement un aspect dendritique, alors que sur le lithium ils présentent un aspect beaucoup plus uniforme ([4]). Une formation accélérée d'une couche suffisamment isolante sur le dépôt pour rendre celui-ci insoluble anodiquement, n'intervient donc par réaction

chimique de l'électrolyte que sur un métal présentant un état de division important. Il apparaît ainsi que le mode de croissance du dépôt constitue un paramètre essentiel du fonctionnement de l'accumulateur. Il permet d'expliquer en particulier les difficultés rencontrées par les expérimentateurs qui utilisent des substrats neutres, seul le substrat de lithium permettant d'obtenir un dépôt homogène de ce métal à la faveur des mécanismes de croissance homoépitaxique ([5]). La recherche des conditions optimales d'utilisation de ce dernier type d'électrode est toutefois délicate puisque la fin de la dissolution n'est plus marquée par une brusque variation de surtention, le substrat intervenant progressivement en fin de cycle au même titre que le métal déposé. Il n'est donc plus possible de déterminer l'efficacité des opérations de cyclage au moyen de la relation (1). Par contre, nous pouvons suivre l'altération de l'interface en utilisant le fait que le lithium retenu sous une couche isolante conduit à une réduction de la surface active qui se traduit par une diminution correspondante de la densité de courant relevée pour une même valeur de la surtension. Par conséquent, dans le cas d'un montage potentiostatique imposant à l'électrode des phases anodique et cathodique de durées égales, l'efficacité globale du système substrat-dépôt peut être caractérisée par le rapport des densités de courant

$$\text{Eg} = \frac{J_a}{J_c}. \qquad (2)$$

Les courbes de la figure 2 montrent l'évolution des densités de courant anodique et cathodique relevée à différentes surtensions; le lithium est déposé ou dissous en utilisant une quantité d'électricité de 1 C/cm^2 pour chaque cycle de polarisation, sur un substrat de lithium ayant subi un nettoyage préalable par dissolution anodique de 10 C/cm^2 à une surtension de 50 mV ([3]). La courbe (*a*) a été obtenue en maintenant des surtensions suffisamment faibles de ± 50 mV pour que la cinétique de l'électrode puisse être convenablement décrite par la réaction réversible de transfert de charge $Li \rightleftarrows Li^+ + e^-$ ([3]). Dans ces conditions l'interface ne subit donc pas d'altération importante de ses propriétés électrochimiques pendant les différentes phases de polarisation et conduit à une efficacité E_g proche de 95 % qui peut être conservée pendant une vingtaine de cycles. Une dégradation rapide des propriétés de l'interface apparaît, par contre, dans les domaines de surtensions anodiques très supérieures à 50 mV — courbes (*b*) et (*c*) — où interviennent les formations d'un film anodique et d'une couche passivante responsables d'une perte d'activité électrochimique de l'électrode ([4]).

Malgré les précautions prises pour favoriser la croissance compacte du dépôt de lithium sur un substrat de lithium convenablement traité, la croissance homoépitaxique ne peut se poursuivre indéfiniment en raison de la formation inévitable de défauts de croissance ([5]). Pour éviter que l'intervention de ce processus ne dégrade rapidement la qualité du dépôt, la quantité d'électricité utilisée au cours de la charge doit être limitée. Ainsi, pour une surtension de 50 mV conduisant à une densité de courant de 7,5 mA/cm^2 la formation d'un dépôt défectueux apparaît dès que la quantité d'électricité dépasse sensiblement 1 C/cm^2 par cycle.

En conclusion, la méthode d'investigation des possibilités de cyclage du lithium, qui vient d'être décrite, permet de définir un ensemble de conditions préalables à satisfaire pour l'utilisation de ce métal comme électrode négative dans un accumulateur. Dans le cas d'un électrolyte constitué d'une solution molaire de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène, ces conditions obtenues avec l'aide d'une électrode tournante sont essentiellement : l'emploi d'un substrat de lithium initialement débarrassé de toutes couches de contamination, la mise en œuvre de surtensions ne dépassant pas 50 mV, et l'utilisation de quantités d'électricité ne dépassant pas 1 C/cm^2. Ces résultats transposés au cas de

l'électrode immobile d'un accumulateur conduisent, pour garantir une efficacité globale supérieure à 95 % au cours des opérations de cyclage, à définir une densité de courant limite de 2,5 mA/cm^2 et une quantité d'électricité de 2 C/cm^2; le respect de ces conditions expérimentales permet d'obtenir plus de 100 cycles successifs sans altération notable des propriétés électrochimiques du lithium.

(*) Séance du 28 mars 1978.

(1) R. Selim et P. Bro, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1974, p. 1457.

(2) R. D. Rauh et S. B. Brummer, *Electrochim. Acta*, 22, 1977, p. 75; V. R. Koch et S. B. Brummer, *Electrochim. Acta*, 23, 1978, p. 55.

(3) C. Clairet, M. Garreau et J. Thévenin, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 557.

(4) M. Garreau et J. Thévenin, *J. Microscopie Spectr. Electron.*, 3, 1978, p. 27.

(5) M. Froment, G. Maurin et J. Thévenin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1367.

Groupe de Recherche n° 4 *du C.N.R.S., Physique des Liquides et Électrochimie associé à l'Université Pierre-et-Marie-Curie*, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle forme cristalline du phosphate tricalcique*. Note (*) de **Paul Roux, Daniel Louër** et **Gilbert Bonel,** présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé une nouvelle phase de phosphate tricalcique en chauffant du phosphate tricalcique β à 950°C sous une pression de 40 kbar. Cette phase isotype du phosphate tristrontique $Sr_3(PO_4)_2$ est rhomboédrique [a = 6,928 0 (8) Å; α = 44,512 (9)°; Z = 1].

We prepare a new phase of tricalcium phosphate, heating β-tricalcium phosphate at 950°C under 40 kbar pressure. This phase isostructural with strontium phosphate $Sr_3(PO_4)_2$ *is rhombohedral* [a = 6,9280 (8) Å; α = 44,512 (9)°; Z = 1].

Il existe un grand nombre de composés de formule $Me_3(XO_4)_2$ isotypes de l'orthophosphate de strontium, dont la structure a été décrite par Zachariasen ([2]). Parmi ceux-ci se trouvent les phosphates, les vanadates, les arséniates de strontium et de baryum ([3]). Par contre, les sels de calcium correspondants présentent des structures différentes. Ainsi, le phosphate

TABLEAU I

h k l	*d* (Å) Calculé	*d* (Å) Mesuré	I/I_{max}
2 2 2	3,115 1	3,115	5
2 2 1	2,887 0	2,889	77
$\bar{1}$ 1 0	2,624 0	2,625	100
2 1 0	2,418 2	2,419	5
2 0 0	2,208 1	2,208	25
3 3 2	2,077 9	2,077	17
3 3 3	2,076 8		
2 2 0	2,043 6	2,043	16
3 2 1	2,006 9	2,007	8
3 1 1	1,941 8	1,941 8	38
3 3 1	1,730 5	1,728 1	28
4 3 3	1,728 6		
4 2 2	1,629 0	1,627 9	3
4 3 2	1,628 4		
3 2 0	1,560 9	1,560 8	16
$\bar{2}$ 1 1	1,514 9	1,514 0	13
4 2 1	1,444 6	1,443 1	7
4 4 2	1,443 5		
4 3 1	1,384 0	1,384 1	1
3 3 0	1,362 4	1,361 6	3
4 1 1	1,362 4		
5 3 3	1,360 8		
$\bar{2}$ 2 0	1,312 0	1,312 0	15
5 3 2	1,264 8	1,264 4	10
4 1 0	1,194 4	1,194 8	6
6 5 4	1,125 6	1,125 6	9
$\bar{3}$ $\bar{3}$ 1	1,087 1	1,086 3	4
5 5 2	1,086 0		
6 3 3	1,086 0		
5 1 1	1,045 5	1,044 5	5
5 4 1	1,045 1		
$\bar{4}$ $\bar{2}$ 1	1,004 3	1,004 7	4
$\bar{3}$ 2 1	0,991 8	0,991 9	5

tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ cristallise sous trois variétés stables à la pression atmosphérique : la forme $\bar{\alpha}$ au-dessus de 1 470°C ([4]), la forme α dans le domaine de températures 1 120-1 470°C et la forme β au-dessous de 1 120°C. Seules les structures des formes α et β ont été récemment résolues [([5]), ([6])]. La structure cristalline de la phase $Ca_3(PO_4)_2$-β dérive de celle des composés isotypes mentionnés ci-dessus, et dont la structure a été déterminée avec précision dans le cas de $Ba_3(VO_4)_2$ ([7]). Elle présente, toutefois, des « lacunes », car sept unités formulaires [$Ca_3(PO_4)_2$] occupent un volume correspondant, sensiblement, à huit unités [$Ba_3(VO_4)_2$].

Nous avons donc pensé que la forme β serait susceptible d'évoluer vers une phase plus compacte sous l'action de la pression et de la température.

Le traitement du phosphate tricalcique β pendant 15 mn sous 40 kbar et à 950°C, suivi d'une trempe à la température ambiante, donne naissance à une nouvelle phase polycristalline. Par simple chauffage à 900°C, à la pression atmosphérique, elle redonne la phase β. Sa densité expérimentale est de $3{,}49 \pm 0{,}05$ g.cm^{-3}.

Le diagramme de diffraction des rayons X par la poudre, caractéristique de cette phase dense, présente des modifications par rapport à celui de la forme β. Son indexation (tableau I) a été réalisée à l'aide de la méthode d'indexation automatique fondée sur la variation des paramètres directs par dichotomies successives ([8]), à partir des vingt premières réflexions, d'intensités supérieures à 1, du diagramme de poudre, soigneusement enregistré à l'aide d'un diffractomètre « C.G.R. thêta 60 » (radiation K_{α_1} du cuivre). Une erreur absolue de 0,03° (θ) a été affectée à chaque raie et de 0,05 à la densité expérimentale. La solution la plus probable, correspondant à une figure de mérite ([9]) $M_{20} = 32$, est une maille rhomboédrique, dont les paramètres, après affinement selon une méthode de moindres carrés, sont :

$$a = 6{,}9280\,(8)\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad \alpha = 44{,}512\,(9)^\circ.$$

La densité calculée pour Z = 1 est 3,47 g.cm^{-3}.

Cette solution suggère quelques remarques :

— la structure de la nouvelle phase est plus compacte que celles des formes β et α; les volumes par unité formulaire sont respectivement de 180, 168 et 149 Å^3 pour les phases α, β et « haute pression »;

TABLEAU II

	a (Å)	*c* (Å)
$Ca_3(PO_4)_2$ H.P.	5,247	18,691
$Sr_3(PO_4)_2$	5,387	19,780
$Ba_3(PO_4)_2$	5,603	20,995

— la maille obtenue est sensiblement une sous-maille de celle de la forme β;

— les analogies paramétriques au niveau des mailles élémentaires de la phase dense du phosphate de calcium, des phosphates de strontium ([10]) et de baryum ([11]), laissent supposer un isomorphisme structural (tableau II).

TABLEAU III

Coordonnées atomiques (description rhomboédrique)

	Position équivalente	Coordonnées atomiques *x*	*z*	B
Ca (1)	1 *a* *x x x*	–	–	1,2 (4)
Ca (2)	2 *c* *x x x*	0,203 5 (8)	–	0,8 (2)
P	2 *c* *x x x*	0,403 0 (11)	–	0,2 (2)
O (1)	2 *c* *x x x*	0,322 3 (18)	–	1,9 (7)
O (2)	6 *h* *x x z*	0,272 6 (18)	0,756 2 (23)	1,5 (4)

TABLEAU IV

Principales distances (Å) et angles de liaison (°)

Atomes	Distances	Multiplicité	Angles
Ca (1) – O (2).............	2,444 (15)	6	–
Ca (1) – O (1).............	3,037 (4)	6	–
Ca (2) – O (1).............	2,219 (21)	1	–
Ca (2) – O (2).............	2,482 (16)	3	–
Ca (2) – O (2).............	2,681 (8)	6	–
P – O (1)..................	1,509 (23)	1	–
P – O (2)..................	1,574 (10)	3	–
O (1) – P – O (2)...........	–	3	111,4 (8)
O (2) – P – O (2)...........	–	3	107,4 (7)

Cette isotypie a été vérifiée en affinant les coordonnées atomiques dans le groupe R $\overline{3}$ m, à partir des intensités intégrées déduites du diagramme de poudre ([12]) (29 intensités, 50 *h k l*, 10 paramètres variables). Le facteur R final est de 0,051 et R_w de 0,061 après six cycles d'affinement. Les coordonnées figurent dans le tableau III. Le tableau IV rassemble les principales valeurs des distances et angles de liaison.

(*) Séance du 13 mars 1978

([1]) Avec la collaboration technique de Gérard Dechambre.

([2]) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 263-265.

([3]) G. LE FLEM, *Thèse*, Bordeaux, 1967.

([4]) R. W. NURSE, J. H. WELCH et W. GUTT, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1077-1083.

([5]) M. MATHEW, L. W. SCHROEDER, B. DICKENS et W. E. BROWN, *Acta Cryst.*, B 33, 1977, p. 1325-1333.

([6]) B. DICKENS, L. W. SCHROEDER et W. E. BROWN, *J. Sol. St. Chem.*, 10, 1974, p. 232-248.

([7]) P. SÜSSE et M. J. BUERGER, *Zeits. Krist.*, 131, 1970, p. 161-174.

([8]) D. LOUËR et M. LOUËR, *J. Appl. Cryst.*, 5, 1972, p. 271-275.

([9]) P. M. DE WOLFF, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 108-113.

([10]) N.B.S., Monograph 25, Sec. 11, 1973.

([11]) N.B.S., Monograph 25, Sec. 12, 1974.

([12]) H. L'HELGOUALCH, G. FONTENEAU et J. PANNETIER, « *Maryse* », *programme d'affinement de structure sur poudre*, non publié, 1975.

P. R. et G. B. : *Laboratoire de Chimie des Solides et des Hautes Pressions, Université Paul-Sabatier, Équipe de Recherche, associée au C.N.R.S. n° 263, 38, rue des 36-Ponts, 31400 Toulouse;*

D. L. : *Laboratoire de Cristallochimie, U.E.R. Structure et Propriétés de la Matière, Université de Rennes-1, avenue du Général-Leclerc, 35042 Rennes Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la conformation et les réactions d'élimination d'amines de quelques dihydro-3.4 2H-thiopyrannes substitués.* Note (*) de **Jean-Paul Pradère** et **Gordana Hadjukovic**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs examinent la conformation de quelques amino-4 dihydro-3.4 2H-thiopyrannes par RMN à 250 MHz et la désamination de ces composés.

Conformation of 4-amino 3,4-dihydro-2 H-thiopyrans by PMR *spectroscopy at* 250 MHz, *and desamination of these compounds, were investigated by the authors.*

INTRODUCTION. — Nous avons montré ([1]) que les dihydro-3.4 2H-thiopyrannes substitués [(III), (IV)] peuvent être obtenus par une réaction de cycloaddition de type Diels Alder entre les vinylogues de thioamides (I) [ou de dithiocarbamates (II)] et divers acryliques linéaires.

R^6-C(=S)-C(R^5)=CH-NR_2 + CH_2=CHR^3 → (III), (IV) → (−HNR_2) → (V), (VI)

R^5=H R^6=Ar (I)
R^5=C_6H_5 R^6=CH_3S (II)

R^5=H R^6=Ar (III)
R^5=C_6H_5 R^6=CH_3S (IV)

R^5=H R^6=Ar (V)
R^5=C_6H_5 R^6=CH_3S (VI)

Le sens de l'addition est celui prévu par le calcul des énergies de perturbation du second ordre ([2]). La réaction entre l'hétérodiène et le diénophile, effectuée en solution benzénique, conduit aux dihydro-3.4 2H-thiopyrannes substitués [(III), (IV)] et (ou) aux 2H-thiopyrannes substitués [(V), (VI)]. A la suite d'un certain nombre de travaux effectués au laboratoire [([3])-([7])], et en utilisant pour l'enregistrement des spectres RMN un appareil à champ élevé (250 MHz), nous nous sommes proposé de déterminer les configurations des dihydro-3.4 2H-thiopyrannes substitués [(III), (IV)] afin de mieux cerner le phénomène d'élimination conduisant aux 2H-thiopyrannes substitués [(V), (VI)].

CONFORMATION DES DÉRIVÉS DES VINYLOGUES DE THIOAMIDES. — Dans la plupart des cas, les vinylogues de thioamides (I) réagissent avec les acryliques pour conduire, dans les conditions expérimentales utilisées, aux 2H-thiopyrannes substitués (V). Toutefois, lorsque le diénophile est l'acrylonitrile ou l'acrylamide, on isole les amino-4 aryl-6 dihydro-3.4 2H-thiopyrannes substitués (III). Les constantes de couplages caractérisent une conformation dans laquelle les hydrogènes 3 et 4 occupent une position axiale puisqu'on mesure une valeur élevée de ^3J. L'ensemble des résultats indique la prédominance de la conformation **A** dans l'équilibre entre les structures demi-chaises **A** et **B**.

A ⇄ **B**

p-anisyl-6 *cyano*-3 *diéthylamino*-4 *dihydro*-3 . 4 2 H-*thiopyranne* (III_1). — RMN (solvant $CDCl_3$) : δH^2_e : 3,14 . 10^{-6}, δH^2_a : 3,70 . 10^{-6} (J = 13,5 Hz); δH^3 : 3,11 . 10^{-6}, δH^4 : 4,02 . 10^{-6} (J = 8,75 Hz); δH^5 : 5,82 . 10^{-6}; $J_{H^2_e-H^3}$ = 2,5 Hz; $J_{H^2_a-H^3}$ = 10,5 Hz, $J_{H^4-H^5}$ = 3,75 Hz. On observe aussi, pour le groupement aminé en position 4, une légère non équivalence magnétique des hydrogènes du groupement méthylénique en α de l'azote (écart de 0,06 . 10^{-6}, *voir* tableau).

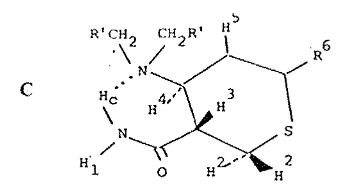
TABLEAU

Paramètres RMN *des spectres* ABX_3 *du groupement* $-N(C_2H_5)_2$: *composés* (III_1) *et* (III_3)

Composés	δ_A (10^{-6})	δ_B (10^{-6})	δ_X (10^{-6})	J_{AB} (Hz)	J_{AX} (Hz)	J_{BX} (Hz)	Solvant
(III_1).........	2,68	2,62	1,12	−13	7,5	7	$CDCl_3$
(III_3).........	2,83	2,59	1,14	−13,8	7,6	6,8	$CDCl_3$

Pour $R_3 = CONH_2$, les déplacements chimiques des deux hydrogènes du groupement amidique sont très différenciés (écart de l'ordre de 3 . 10^{-6}). Relativement au groupement aminé en position 4, la non-équivalence des hydrogènes du méthylène est plus marquée que pour $R_3 = CN$ (écart de 0,24 . 10^{-6}, *voir* tableau). Ces observations s'accordent avec une structure du type **C** dans laquelle l'hydrogène de $CONH_2$ le plus déplacé vers les champs faibles est chélaté par les deux azotes amidique et aminé.

C



La présence d'un carbone chiral 4 en α de l'azote est en principe source de non équivalence magnétique des protons méthyléniques [(8)-(11)]. Toutefois, la diastéréotopie importante observée, lorsque $R_3 = CONH_2$, est imputable à la formation d'un chélate entre un hydrogène H — N< et l'azote du motif $-N(C_2H_5)_2$. La liaison intramoléculaire impose un grand déséquilibre entre les populations des isomères conformationnels au niveau de la liaison C — N et accentue l'écart $\delta_A - \delta_B$. Cette interprétation est confirmée par l'enregistrement du spectre du composé (III_2) en solution dans le diméthylsulfoxyde (température supérieure à 40°C). En raison de sa basicité, ce solvant rompt les interactions >N — H . . . N< et abaisse l'écart $\delta_A - \delta_B$. De même, comme il a été indiqué ci-dessus, en remplaçant $R_3 = CONH_2$ par $R_3 = CN$, on abaisse l'écart $\delta_A - \delta_B$ à 0,06 . 10^{-6}.

p-anisyl-6 *carboxamido*-3 *diméthylamino*-4 *dihydro*-3 . 4 2 H-*thiopyranne* (III_2). — RMN (solvant $CDCl_3$) : δH^2_e : 3,42 . 10^{-6}, δH^2_a : 3,07 . 10^{-6} (J = 13 Hz); δH^3 : 2,74 . 10^{-6}+ δH^4 : 3,68 . 10^{-6} (J = 10,8 Hz); δH^5 : 5,90 . 10^{-6}; δH_1 : 5,58 . 10^{-6} et δH_c : 8,76 . 10^{-6} (NH_2); $J_{H^2_e-H^3}$ = 2,6 Hz; $J_{H^2_a-H^3}$ = 11,4 Hz; $J_{H^4-H^5}$ = 2,6 Hz.

p-anisyl-6 *carboxamido*-3 *diéthylamino*-4 *dihydro*-3.4 2 H-*thiopyranne* (III_3). — RMN (solvant $CDCl_3$) : δH^2_e : 3,48.10^{-6}, δH^2_a : 3,18.10^{-6} (J = 13,6 Hz); δH^3 : 2,82.10^{-6} δH^4 : 3,87.10^{-6} (J = 10,6 Hz); δH^5 : 5,85.10^{-6}; δH_1 : 5,66.10^{-6} et δH_c : 8,76.10^{-6} (NH_2); $J_{H^2_e-H^3}$ = 2,8 Hz; $J_{H^2_a-H^3}$ = 11,2 Hz; $J_{H^4-H^5}$ = 2,8 Hz.

Carboxamido-3 *p-chlorophényl*-6 *pipéridino*-4 *dihydro*-3.4 2 H-*thiopyranne* (III_4). — RMN (solvant $CDCl_3$) : δH^2_e : 3,48.10^{-6}, δH^2_a : 3,06.10^{-6} (J = 13,6 Hz); δH^3 : 2,75.10^{-6} ; δH^4 : 3,91.10^{-6} (J = 10,6 Hz); δH^5 : 5,91.10^{-6}; δH_1 : 5,81.10^{-6} et δH_c : 8,85.10^{-6} (NH_2); $J_{H^2_e-H^3}$ = 2,6 Hz; $J_{H^2_a-H^3}$ = 11,2 Hz; $J_{H^4-H^5}$ = 2,8 Hz.

p-bromophényl-6 *éthoxycarbonyl*-3 *pipéridino*-4 *dihydro*-3.4 2 H-*thiopyranne* (III_5). — RMN (solvant $CDCl_3$) : δH^2_e : 2,98.10^{-6}, δH^2_a : 3,70.10^{-6} (J = 13,1 Hz); δH^3 : 2,87.10^{-6} ; δH^4 : 3,73.10^{-6} (J = 5,3 Hz); δH^5 : 6,17.10^{-6}; $J_{H^2_e-H^3}$ = 3,2 Hz; $J_{H^2_a-H^3}$ = 13,2 Hz, $J_{H^4-H^5}$ = 6,1 Hz

RMN (solvant DMSO deutérié) : δH^2_e : 2,65.10^{-6}; δH^2_a : 3,17.10^{-6} (J = 13,5 Hz); δH^3 : 2,83.10^{-6}; δH^4 : 3,67.10^{-6} (J = 4,8 Hz); δH^5 : 6,34.10^{-6}; $J_{H^2_e-H^3}$ = 4 Hz; $J_{H^2_a-H^3}$ = 12,5 Hz; $J_{H^4-H^5}$ = 5,7 Hz.

CONFORMATION DES DÉRIVÉS DE VINYLOGUES DE DITHIOCARBAMATES. — Les vinylogues de dithiocarbamates (II), réagissant avec les mêmes acryliques et dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, conduisent dans la majorité des cas (excepté avec l'acroléine) aux méthylthio-6 morpholino-4 phényl-5 dihydro-3.4 2 H-thiopyrannes substitués (IV). Les paramètres RMN donnés ci-après caractérisent une structure demi-chaise avec prédominance de la conformation **D**.

Alors que pour les dérivés de vinylogues de thioamides (conformation **A**) l'hydrogène H^3 et le substituant aminé sont disposés en *cis* par rapport au plan moyen du cycle, on observe dans la conformation **D** (et **E**) une disposition *trans*. Sur le composé (IV_2) l'écart des deux hydrogènes amidiques de 2,15.10^{-6} est abaissé à 0,53.10^{-6} en remplaçant le chloroforme par le diméthylsulfoxyde (suppression de la chélation intramoléculaire).

Cyano-3 *méthylthio*-6 *morpholino*-4 *phényl*-5 *dihydro*-3.4 2 H-*thiopyranne* (IV_1). — RMN (solvant $CDCl_3$) : δH^2_e : 3,06.10^{-6}, δH^2_a : 3,40.10^{-6} (J = 14 Hz); δH^3 : 3,06.10^{-6}; δH^4 : 3,94.10^{-6} (J = 3 Hz); $J_{H^2_a-H^3}$ = 14 Hz.

Carboxamido-3 *méthylthio*-6 *morpholino*-4 *phényl*-5 *dihydro*-3,4 2 H-*thiopyranne* (IV_2). — RMN (solvant $CDCl_3$) : δH^2_e : 3,17.10^{-6}, δH^2_a : 3,68.10^{-6} (J = 12,1 Hz); δH^3 : 2,79.10^{-6}, δH^4 : 3,91.10^{-6} (J = 2,85 Hz); δH_1 : 5,68.10^{-6} et δH_c : 7,84.10^{-6} (NH_2); $J_{H^2_e-H^3}$ = 3,2 Hz; $J_{H^2_a-H^3}$ = 13,7 Hz. On note un couplage de type W : $^4J_{H^2_e-H^4}$ = 1,5 Hz en bon accord avec la conformation **D**.

RMN (solvant DMSO deutérié) : δH^2_e : 2,91.10^{-6}; δH^2_a : 3,61.10^{-6} (J = 13 Hz); δH^3 : 2,62.10^{-6}, δH^4 : 4,14.10^{-6} (J = 3 Hz); 7,04.10^{-6} et 7,57.10^{-6} (NH_2); $J_{H^2_e-H^3}$ = 3 Hz; $J_{H^2_a-H^3}$ = 13 Hz.

CONCLUSION. — L'étude précédente a montré que dans les dérivés des vinylogues de thioamides (III) H^3 et l'amine étaient disposés en *cis* par rapport au cycle. On peut penser que la condensation diène/diénophile donne les deux composés *cis* et *trans*. Le composé *trans* se prêtant mieux à l'élimination n'est pas isolé et serait le précurseur du produit éliminé (V). Nous avons toutefois vérifié que la *cis* élimination est possible à partir de (III), mais elle reste une réaction lente. Ainsi, le *p*-anisyl-6 cyano-3 diéthylamino-4 dihydro-3.4 2H-thiopyranne (III_1) traité par l'éthanolate de sodium en solution éthanolique, à température ambiante, fournit le *p*-anisyl-6 cyano-3 2H-thiopyranne (V_1) avec un rendement de 50 % après 16 h de contact. L'éthanolate de sodium peut d'ailleurs intervenir comme agent basique au cours de la *cis*-élimination ou comme agent d'épimérisation. Par contre le simple chauffage de (III_1) ne fournit pas (V_1). A l'ébullition du toluène, on observe une retro-Diels qui permet de récupérer l'hétérodiène de départ.

Dans le cas des dérivés de vinylogues de dithiocarbamates, on isole le dérivé d'addition *trans* (IV). Par chauffage au reflux du benzène, l'élimination se produit. Dans ce cas, la barrière d'énergie correspondant à la *trans*-élimination serait inférieure à celle d'une réaction du type retro-Diels. L'élimination provoquée par une solution éthanolique d'éthanolate de sodium est plus rapide que celle mentionnée plus haut.

RMN. — Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été réalisés à 250 MHz sur un spectrographe « Cameca-250 ». Les composés sont étudiés en solution dans $CDCl_3$ ou le DMSO deutérié. Les déplacements chimiques, exprimés en parties par million, sont repérés par rapport au tétraméthylsilane interne. L'étape finale d'analyse des spectres a utilisé un calcul itératif sur ordinateur au moyen du programme « LAOCN III ». L'attribution des déplacements chimiques et couplages des protons considérés a été effectuée en utilisant les techniques appropriées (irradiations multiples, indor, etc.) et en se référant aux travaux effectués en série cyclohexénique ([12]).

Composés (III_5) ($R^3=COOCH_2CH_3$, spectre RMN de type ABX_3). Solvant $CDCl_3$: $\delta_A=4{,}23.10^{-6}$; $\delta_B=4{,}18.10^{-6}$ ($J_{AB}=-10$ Hz); $\delta_X=1{,}31.10^{-6}$; ($J_{AX}=7$ Hz). Solvant DMSO deutérié : $\delta_A=4{,}21.10^{-6}$; $\delta_B=4{,}14.10^{-6}$ ($J_{AB}=-11$ Hz); $\delta_X=1{,}24.10^{-6}$ ($J_{AX}=7$ Hz).

(*) Séance du 13 mars 1978.

([1]) J. P. PRADERE et H. QUINIOU, *Ann. Chim. (Italie)*, 63, 1973, p. 563-573.
([2]) J. C. MESLIN, Y. N'GUESSAN, H. QUINIOU et F. TONNARD, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 2679-2684.
([3]) J. P. PRADERE, Y. N'GUESSAN, H. QUINIOU et F. TONNARD, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 3059-3064.
([4]) J. C. MESLIN, J. P. PRADERE et H. QUINIOU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1195-1199.
([5]) J. P. PRADERE, G. DUGUAY et H. QUINIOU, *Org. Mass. Spectrom.*, 11, 1976, p. 293-303.
([6]) J. P. PRADERE et H. QUINIOU, *Org. Mass. Spectrom.*, 11, 1976, p. 364-374.
([7]) J. P. PRADERE, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 119.
([8]) F. LEFEVRE, *Thèse de Doctorat d'État*, Nantes, 1975.
([9]) H. BOOTH et J. H. LITTLE, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 291-297.
([10]) J. L. LAMBERT et R. C. KESKE, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2023-2026.
([11]) J. P. JEANNIOT, X. LUSINCHI, J. PARELLO et D. Z. SIMON, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 235-238.
([12]) J. P. AYCARD et H. BODOT, *Org. Magn. Résonance*, 7, 1975, p. 226-236.

J. P. P. : *Laboratoire de Chimie organique-II, Faculté des Sciences, chemin de la Houssinière*, 44072 *Nantes Cedex;*
G. H. : *Laboratoire de Chimie physique, Institut Boris-Kidric*, B.P. n° 522, *Belgrade, Yougoslavie.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Corrélation de Hammett en spectroscopie Raman pour les phényl-2 benzothiazoles.* Note (*) de **Alain Brembilla** et **Pierre Lochon,** présentée par M. Henri Normant.

Description de 21 phényl-2 benzothiazoles qui sont étudiés en spectroscopie Raman. Sauf dans quelques cas, la fréquence ν C = N varie linéairement avec la constante de Hammett du substituant situé en *para* du carbone-2 mais reste pratiquement invariante si la substitution est en *méta*.

Raman spectroscopy study of 21 para *or* meta *substituted 2-phenylbenzothiazoles. In most cases the* ν C = N *frequency is linearly correlated with the Hammett constant of the* para *substituent but is almost independent of a* meta *substitution.*

Précédemment (¹) on a pu mettre en évidence une corrélation de Hammett pour la fréquence Raman de la vibration ν C = N dans une série de 12 chloro-2 benzothiazoles substitués en 5 ou en 6. Il était donc intéressant de poursuivre l'étude de la variation de la position de cette bande caractéristique dans d'autres familles de benzothiazoles et nous décrivons ici l'effet d'un cycle benzénique substitué et placé en position 2 de l'hétérocycle dans les composés **1** :

S
C
N
φ
Z

Z substituant en *para* ou en *méta* de la jonction.

1. PRÉPARATION DES PHÉNYL-2 BENZOTHIAZOLES. — Elle est réalisée par action d'un chlorure de benzoyle *para* ou *méta* substitué sur l'*o*-aminothiophénol. Par rapport à l'utilisation du chloroforme [(2), (3)], la réaction se déroule de façon particulièrement aisée dans un solvant basique polaire et, à ce sujet, une étude sera publiée ultérieurement.

Nous avons préparé, de cette manière, 21 composés de structure **1** dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau.

2. SPECTROSCOPIE RAMAN. — Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Coderg T 800 » équipé d'un laser « Spectra-Physics » à argon ionisé et à la longueur d'onde de 5 145 Å (200 mW). Tous les produits ont été étudiés à l'état de poudre et dans la mesure du possible à l'état fondu afin d'éliminer les bandes et les glissements de fréquence dus au réseau cristallin. Quand la solubilité le permettait, certains échantillons ont été examinés en solution dans le chloroforme sans que l'on observe de déplacement de la bande caractéristique. En outre, en infrarouge (appareil « Perkin-Elmer 580 »), le maximum observé se retrouve à peu près à la même fréquence, mais sa position ne peut pas être déterminée avec la même précision.

Les fréquences ν C = N sont reportées dans le tableau, puis sur un diagramme en fonction des constantes σ de Hammett [(5), (6), (7)] des substituants Z. Contrairement à la série des chloro-2 benzothiazoles, les points ne s'alignent pas autour d'une même droite et les composés étudiés peuvent être classés en deux groupes. Le premier est représenté par des

TABLEAU

Position de la bande $\nu C=N$
et caractéristiques des phényl-2 benzothiazoles substitués en para *ou* méta

Position et nature du substituant Z	fréquence Raman du vibrateur $\nu C = N$ ($cm^{-1} \pm 0,5$)	F(°C)	Purification
p.NH_2	1529	157 (litt.(4)155)	eau-alcool 50/50
m.NH_2	1508	140-141	eau-alcool 60/40
p.OCH_3	1526	123	heptane
p.t-Butyl	1525	108	éther de pétrole
p.CH_3	1524	86	éther de pétrole
m.CH_3	1506	68	distillé
p.$NHCOCH_3$	1518	228	benzène
m.$NHCOCH_3$	1516	180	benzène
H	1513	114 (litt.(4)114)	éther de pétrole
p.phényl	1500	209	méthylcyclohexane
p.F	1522	100	éther de pétrole
m.F	1508	90	éther de pétrole
p.Br	1509	133	éther de pétrole
p.Cl	1509	119	alcool 70 %
m.Cl.	1504	98	éther de pétrole
p.COOH	1520	295(subl.)	nitrométhane
p.CN	1518	171	méthylcyclohexane
m.CN	1508	158	méthylcyclohexane
p.NO_2	1508	232 (litt.(4)231)	benzène
m.NO_2	1505	186	méthylcyclohexane
p.SO_2CH_3	1509	211	benzène

points bien alignés sur une droite à pente négative et correspond uniquement à des substituants en position *para* dont l'effet mésomère est donneur ou accepteur. La méthode des moindres carrés donne pour la droite moyenne l'équation suivante :

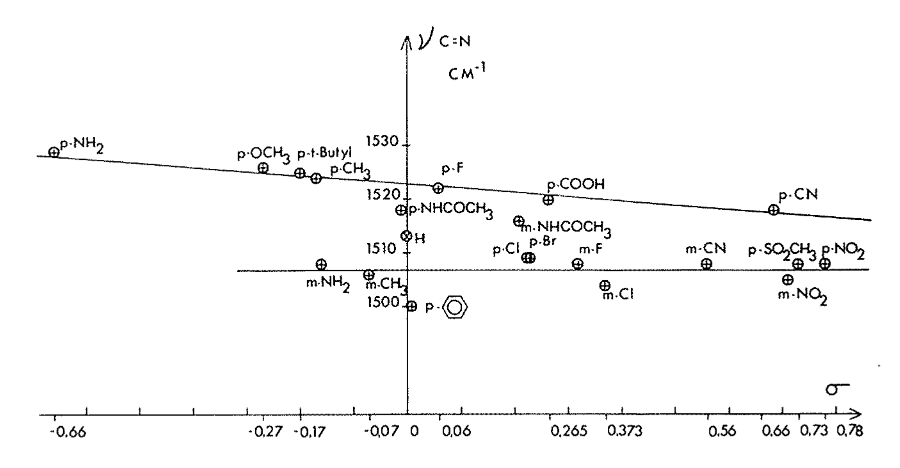
$$\nu(cm^{-1}) = -8,73\ (\pm 1,6)\ \sigma + 1523\ (\pm 0,6),$$

erreur calculée à partir du test de Student évalué à 97,5 %, écart type : 0,975.

Le second groupe est principalement formé de composés *méta* substitués pour lesquels la fréquence $\nu C=N$ est pratiquement constante autour de 1 507 cm^{-1} (droite parallèle à l'axe σ).

Il s'agirait donc d'une séparation de l'effet inductif et de l'effet mésomère sur le cycle benzénique, le second étant seul actif au niveau de la liaison α sur la position de la bande.

Cependant l'existence de plusieurs points aberrants exige d'apporter des modifications à l'interprétation simple précédente. Ainsi la position intermédiaire du composé sans substituant (Z = H) s'explique par la présence d'un hydrogène en *para* et en *méta* ($\sigma = 0$ pour les deux) et donc à une valeur moyenne de la fréquence observée. De même pour les composés *para*chloro et *para*bromo, on peut admettre, dans ce cas, la quasi-absence d'un effet



mésomère + M. Par contre très surprenante est la situation des substituants *p*-NO_2 et *p*-$SO_2 - CH_3$ dont l'effet − M est parmi les plus importants. On observe, cependant, que les points représentatifs se placent à peu près sur la droite *para* si on les caractérise par σ^- au lieu de σ. Une autre constatation étonnante est l'absence apparente de conjugaison entre le groupe *p*-NH_2 à fort effet + M et le cycle thiazole très électro-attracteur [supérieur à NO_2 dans les mesures de réactivité ([8])] alors qu'elle semble importante si le substituant Z est un groupe phényle. Ces particularités exigent une poursuite de l'étude en augmentant le nombre de substituants Z et peut-être par l'examen de la géométrie de la molécule.

(*) Séance du 28 mars 1978.

([1]) A. Bouanane, A. Brembilla, J. M. Grosse et P. Lochon, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 319.
([2]) J. Metzer et H. Planck, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1692.
([3]) R. Guglielmetti, E. Pretelli et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2812.
([4]) M. T. Bogert et F. D. Snell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 1308-1311.
([5]) H. H. Jaffe, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 191.
([6]) R. W. Taft, Chap. 13 de *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley, New York, 1956.
([7]) C. D. Richtie et W. F. Sager, *Progress in Phys. Org. Chem.*, 2, 1964, p. 323.
([8]) C. Blaise, A. Bouanane, A. Brembilla, P. Lochon et J. Neel, *J. Polymer Sc. Symposium*, 52, 1975, p. 137-155.

Laboratoire de Chimie physique macromoléculaire, C.N.R.S., E.R.A. 23, École nationale supérieure des Industries chimiques, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode microcalorimétrique appliquée à l'étude thermodynamique des complexes de protéines avec deux classes de sites : étude du complexe sérum albumine humaine-furosémide.* Note (*) de **Marcel Sarrazin, Philippe Coassolo, Claudette Briand** et **Jean-Claude Sari,** présentée par M. Pierre Desnuelle.

Les auteurs ont étudié à l'aide d'une technique microcalorimétrique les complexes de la sérum albumine humaine avec le furosémide. Pour cela, ils ont utilisé une méthode originale d'optimisation qui permet de déterminer les paramètres de liaison et les variations des fonctions thermodynamiques relatifs aux complexes de protéines avec deux classes de sites de liaison.

Microcalorimetric technique is used for thermodynamic study of binding protein complexes with two sets of binding sites. For this purpose, the authors describe an original computational method to evaluate the binding parameters and the thermodynamic function variations.

Nous avons récemment rapporté une étude microcalorimétrique de complexes de la Sérum Albumine Humaine (SAH) avec les médicaments ayant une seule classe de sites indépendants [([1]), ([2])]. L'objet de ce travail est d'apporter une méthode originale utilisant un traitement informatique des données microcalorimétriques, qui permet d'optimaliser les résultats thermodynamiques relatifs aux complexes avec deux classes de sites indépendants. Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de la fixation par la SAH d'un médicament diurétique de large utilisation, le furosémide. Les résultats obtenus par différents auteurs [([3]), ([6])] concernant les valeurs de K et de n sont assez dispersés. D'autre part, à notre connaissance, aucun auteur ne mentionne des valeurs de variations d'enthalpie et d'entropie relatives à ces complexes.

1. MATÉRIEL ET MÉTHODE. — (*a*) *Matériel.* — Le microcalorimètre à circulation utilisé est un appareil « LKB 10700-1 ».

Les expériences de dialyse à l'équilibre à deux compartiments sont réalisées avec un appareil « Dianorm ».

Le traitement informatique des données a été fait avec un calculateur « Hewlet-Packard modèle HP 2 100 ».

(*b*) *Conditions expérimentales.* — 37°C, pH 7,40, force ionique 0,15 (tampon phosphate). Les chaleurs de dilution des différents réactifs ont été déduites des quantités de chaleur mesurées expérimentalement.

(*c*) *Méthode.* — Considérons une protéine avec deux classes de sites de fixation indépendants 1 et 2. En affectant chaque terme de l'indice correspondant à la classe, nous appellerons : n_i, le nombre de sites de la classe i, ΔH_i, la variation d'enthalpie correspondant à la fixation d'une mole de substrat S sur un site de la classe i, K_i, la constante d'association de chaque site de la classe i, $P_i S$, la concentration à l'équilibre en sites de la classe i complexés par le substrat. En symbolisant par S_{total} et P_{total} les concentrations en substrat total et en protéine totale, nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$(1) \qquad K_1 = \frac{P_1 S}{(S_{total} - P_1 S - P_2 S)(n_1 P_{total} - P_1 S)},$$

(2) $$K_2 = \frac{P_2 S}{(S_{total} - P_1 S - P_2 S)(n_2 P_{total} - P_2 S)}.$$

Connaissant n_1 et n_2, nous pouvons calculer, pour chaque valeur de K_1 et K_2, les concentrations $P_1 S$ et $P_2 S$ pour des concentrations connues en P_{total} et S_{total}. Ainsi que nous l'avons précédemment démontré ([3]), en résolvant les systèmes (1) et (2), nous obtenons un polynôme du troisième degré en $P_1 S$, dont une seule racine, calculée par la méthode de Newton ([7]), est compatible avec les conditions expérimentales. Cette valeur de $P_1 S$, portée dans l'équation (2) permet d'obtenir $P_2 S$.

D'autre part, pour chaque concentration $P_1 S$ et $P_2 S$ en complexes, la chaleur mesurée dans un volume réactionnel V est égale à :

(3) $$Q = (P_1 S . \Delta H_1 + P_2 S . \Delta H_2) V.$$

A partir des résultats observés, et pour une concentration en protéine fixe, on peut tracer la courbe expérimentale représentant les quantités de chaleur mesurées (Q) en fonction de la concentration en substrat total (*fig.* 1).

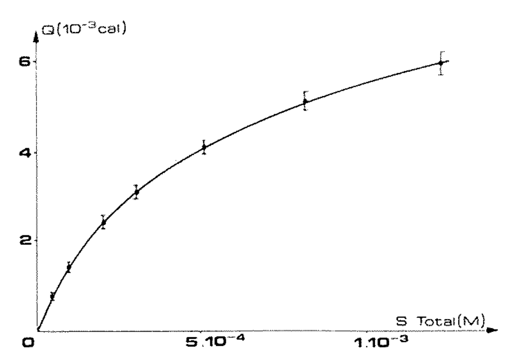


Fig. 1. — Courbe expérimentale de saturation de la SAH obtenue par microcalorimétrie. SAH = 0,986 . 10^{-4} M. Volume réactionnel 1,745 . 10^{-3} l (pour chaque série d'expériences, l'écart type de la moyenne est donné avec un coefficient de sécurité de 0,95).

En s'imposant n_1, n_2, K_1 et K_2, on calcule, pour chaque valeur de S_{total}, à l'aide des relations (1) et (2), les valeurs de $P_1 S$ et $P_2 S$ correspondantes. A partir de la courbe expérimentale, pour différents couples de points (Q, S_{total}), on détermine les constantes A, B et R telles que

(4) $$Q = A . P_1 S + B . P_2 S + R,$$

de manière à ce que la somme des carrés des erreurs (S) obtenues à partir de toutes les expériences soit minimale.

Dès lors, pour les valeurs de n_1 et n_2 que l'on s'est fixées, on fait varier K_1 et K_2 jusqu'à ce que la valeur absolue du résidu R soit la plus petite possible. On recommence cette opération avec d'autres valeurs de n_1 et n_2. Les valeurs de n_1, n_2, K_1 et K_2 pour lesquelles (R) est minimal sont les valeurs optimales. (R) étant très petit, de l'ordre de 10^{-15} cal, en identifiant les relations (3) et (4), on obtient alors

$$\Delta H_1 = A/V \quad \text{et} \quad \Delta H_2 = B/V.$$

Les variations d'enthalpie libre et d'entropie correspondantes sont alors aisément calculables.

L'itération sur les constantes K_1 et K_2 est obtenue par la méthode Simplex ([8]).

2. Résultats expérimentaux. – A partir des quantités de chaleur mesurées pour différentes concentrations en furosémide, la concentration en SAH restant constante, on trace la courbe expérimentale $Q = f(S_{total})$ (*fig.* 1).

L'optimalisation des paramètres par la méthode précédemment décrite fournit les résultats consignés sur le tableau ci-joint.

Tableau

Valeurs optimales obtenues pour le complexe SAH-*furosémide*.
Résidu 10^{-15} cal (somme du carré des erreurs $2{,}5866 \cdot 10^{-8}$)

Classe de sites	n	$K (M^{-1})$	ΔH (kcal/mole)	ΔG (kcal/mole)	ΔS (u. e.)
1re	1	$82 \cdot 10^3$	– 9,5	–7,0	– 8
2e	3	$2{,}5 \cdot 10^3$	–12,1	–4,8	–23

En prenant un résidu plus élevé, de l'ordre de 10^{-10} cal, qui est une valeur limite compte tenu de la précision de l'appareil (10^{-5} cal) et du nombre d'expériences, on obtient un grand nombre de couples de valeurs K_1 et K_2. Cela se traduit dans un plan K_1 K_2 par l'existence de

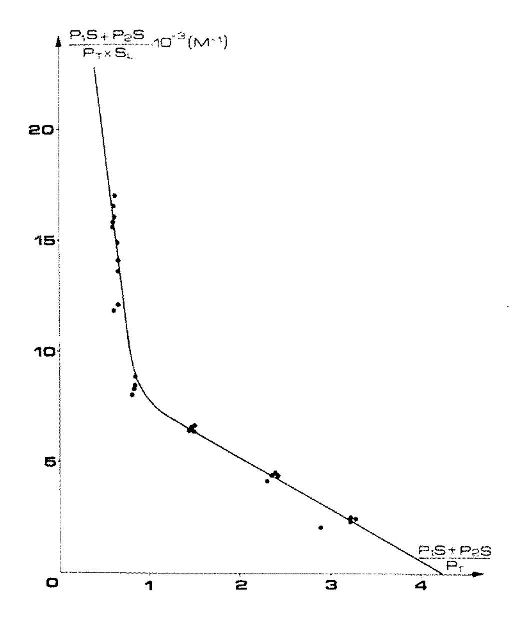


Fig. 2. – Représentation de Scatchard à partir des points expérimentaux obtenus par dialyse à l'équilibre.
P_T, concentration totale en protéine; S_L, concentration en substrat libre.

toute une zone de points acceptables autour de celui qui correspond à $R = 10^{-15}$. En outre, du fait que les points expérimentaux sont évidemment peu nombreux dans la zone où la

saturation du premier site est prépondérante, il est évident que l'incertitude sur K_1 est plus importante que celle sur K_2.

A titre de comparaison, les résultats concernant les valeurs de constantes et surtout du nombre de sites peuvent être confrontés avec ceux obtenus dans les mêmes conditions par la méthode classique de dialyse à l'équilibre dont les résultats sont rapportés sur la figure 2.

Nous pouvons remarquer sur la figure 2 que le nombre total de sites peut aussi être évalué à 4. Le nombre de sites de faible affinité est égal à 3 et la valeur extrapolée de la constante de faible affinité est voisine de 3 000 M^{-1}. Il n'est pas possible de déterminer avec précision la constante du site de forte affinité; en effet, le dosage du furosémide par spectrophotométrie ultraviolette diminuant la sensibilité de la technique rend difficile les mesures à faibles concentrations.

En conclusion, cette méthode de titrage enthalpique par microcalorimétrie est applicable à l'étude thermodynamique de tous les complexes avec deux classes de sites. Elle devient particulièrement intéressante lorsqu'une des constantes est relativement faible de l'ordre de 100 M^{-1}.(En effet, nous savons qu'il est toujours très difficile de mesurer des constantes aussi faibles par la méthode de dialyse à l'équilibre, surtout lorsqu'il s'agit de complexes impliquant des Protéines de poids moléculaires élevés.)

(*) Séance du 28 mars 1978.

(1) P. Coassolo, C. Briand, M. Bourdeaux et J.-C. Sari, *Biochim. Biophys. Acta*, 538, 1978, p. 512.
(2) P. Coassolo, M. Sarrazin, J.-C. Sari et C. Briand, *Biochem. Pharmacol.* (sous presse).
(3) R. Zini, P. d'Athis, A. Moreau et J. P. Tillement, *Europ. J. Clin. Pharmacol.*, 10, 1976, p. 139.
(4) F. Andreasen et P. Jakobsen, *Acta Pharmacol. Toxicol.*, 35, 1974, p. 49.
(5) A. W. Forrey, B. Kimpel, A. D. Blair et R. E. Cutler, *Clin. Chem.*, 20, 1974, p. 152.
(6) J. Prandota et A. W. Pruitt, *Clin. Pharmacol. and Therapeutics*, 17, 1975, p. 159.
(7) H. Mineur, *Techniques de calcul numérique*, Dunod, Paris, 1966, chap. VII, p. 136.
(8) G. E. P. Box, *Appl. Stat.*, 6, 1955, p. 3.

Laboratoire de Biophysique,
U.E.R. de Pharmacie, 27, boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille Cedex 4.

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Interactions moléculaires entre l'iode et le N-méthyl-imidazole : étude spectroscopique des complexes par transfert de charge.* Note (*) de **Jacques Buxeraud** et **Claude Raby**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude spectrophotométrique de solutions diluées d'iode et de N-méthyl-imidazole dans le tétrachlorure de carbone montre la formation d'un complexe de transfert de charge n-σ très stable, de stœchiométrie 1 : 1. Les caractéristiques thermodynamiques et spectroscopiques montrent que le N-méthyl imidazole se classe parmi les plus forts donneurs.

The interactions between N-methyl-imidazole and iodine have been studied spectroscopically. It is shown that N-methyl-imidazole forms a 1 : 1, n-σ complex with iodine in carbon tetrachloride solution. Spectral data and the thermodynamic functions ΔH°, ΔG° and ΔS° have been determined. These results revealed that the present complex is one of the strongest among the iodine charge-transfer complexes.

Une étude antérieure des réactions entre les isothiocyanates et les halogènes a montré que la fonction $-N=C=S$ possède un pouvoir donneur d'électrons se traduisant par la formation de complexes du type transfert de charge [(1), (2), (3)]. Dans le cadre d'une étude sur les composés possédant à la fois un atome de soufre et un atome d'azote, nous étudions ici l'action de l'iode sur le N-méthyl imidazole (NMI) qui est un noyau important des médicaments possédant une activité antithyroïdienne.

Détermination des constantes de formation. — Les méthodes classiques de Benesi-Hildebrand-Scott [(4), (5)] et de Nash (6) n'ont pu être utilisées ici car les concentrations en donneur sont peu différentes de celles de l'accepteur : $[D] \simeq [A]$.

L'équation suivante est utilisée :

$$\text{(1)} \qquad Kc = \frac{[C]}{([A_0]-[C])([D_0]-[C])}.$$

La concentration en complexe [C] peut être remplacée par le terme dc/ε_c et l'équation après réarrangement mathématique devient alors :

$$\text{(2)} \qquad \frac{[A_0]\,[D_0]}{dc} = \left([A_0]+[D_0]-\frac{dc}{\varepsilon c}\right)\frac{1}{\varepsilon c}+\frac{1}{K c+\varepsilon}$$

où à la longueur d'onde étudiée, $[A_0]$ et $[D_0]$ sont les concentrations initiales en accepteur et en donneur, dc l'absorption du complexe (densité optique lue diminuée de la densité optique de l'iode non complexé), εc le coefficient d'extinction molaire du complexe et $K c$ la constante de formation du complexe moléculaire. La représentation graphique du terme $([A_0]\,[D_0])/dc$ en fonction de $[A_0]+[D_0]-(dc/\varepsilon c)$ conduit à une droite de pente $1/\varepsilon c$ et d'intercept $1/k c \varepsilon c$. La résolution de l'expression 2 par la méthode des moindres carrés nécessite la connaissance de la valeur de εc qui est déterminée à partir des enregistrements de deux solutions de complexe à la longueur d'onde étudiée. La résolution des deux équations du type 2 obtenues conduit alors à une valeur d'εc qui sert à déterminer par la méthode des moindres carrés une nouvelle valeur de εc. Le procédé est répété jusqu'à ce que les valeurs de εc soient concordantes. Les points expérimentaux parfaitement alignés sur les droites de régression linéaire confirment l'existence d'un seul complexe de stœchiométrie 1 : 1.

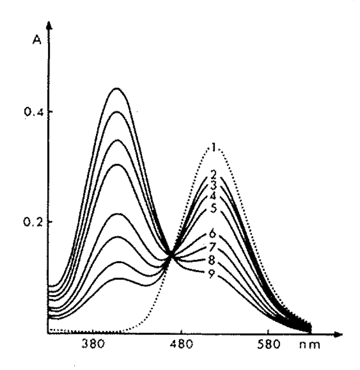


Fig. 1. — Perturbation de la bande visible de l'iode par le N-méthyl-imidazole (solvant CCl_4, $t = 20 \pm 0,1°C$). La concentration de l'iode est fixée à $0,372 . 10^{-3}$ M. Les concentrations (M) du NMI sont : (1) 0; (2) $0,052 . 10^{-2}$; (3) $0,075 . 10^{-2}$; (4) $0,105 . 10^{-2}$; (5) $0,15 . 10^{-2}$; (6) $0,27 . 10^{-2}$; (7) $0,375 . 10^{-2}$; (8) $0,525 . 10^{-2}$; (9) $0,75 . 10^{-2}$.

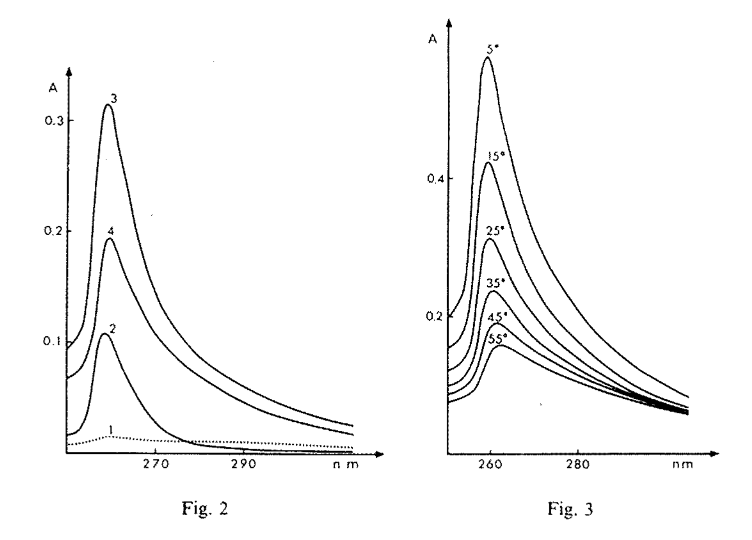


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Spectres d'absorption dans l'ultraviolet du NMI et de l'iode, dans CCl_4, à 20°C, dans une cellule en quartz de 1 cm de parcours optique. Les concentrations (M) sont : (1) I_2, $0,372 . 10^{-3}$; (2) NMI, $0,052 . 10^{-2}$; (3) I_2, $0,372 . 10^{-3}$ M et NMI $0,052 . 10^{-2}$; (4) courbe d'absorption calculée du complexe.

Fig. 3. — Influence de la température sur l'absorption de la bande ultraviolet du complexe NMI-I_2 dans CCl_4. Les concentrations en iode et en NMI sont $0,372 . 10^{-3}$ M et $0,052 . 10^{-2}$ M respectivement (enregistrement réalisé en plaçant une solution de NMI de $0,052 . 10^{-2}$ M dans le faisceau de référence).

Spectre visible du complexe NMI-I_2. — La formation du complexe NMI-I_2 dans le tétrachlorure de carbone provoque un déplacement hypsochrome de la transition $\pi g \rightarrow \sigma u$ de l'halogène dans le visible (*fig.* 1). Cette transition permet de vérifier la stœchiométrie 1 : 1 du complexe par le contrôle matriciel de Liptay [7], par l'existence d'un seul point isobestique situé à 471 nm et par l'alignement parfait des points expérimentaux sur les droites de régression linéaire. La bande visible du complexe se situe aux environs de 403 nm. Les

valeurs des constantes de formation K*c* à 20°C sont déterminées à 400, 405 et 410 nm (tableau I). La bande visible du complexe permet d'évaluer de manière précise les paramètres thermodynamiques à partir de l'enregistrement des solutions à 15, 25 et 35°C (tableau II).

TABLEAU I

Constantes d'équilibre K*c* *et coefficients d'extinction molaire* ε*c* *évalués à partir de la bande visible du complexe à* 20°C

λ (nm)	K*c* ($mole^{-1}$) ([a])	ε*c* ($mole^{-1}.cm^{-1}$)
400	422	1 638
405	422	1 630
410	434	1 576

Valeur moyenne de K*c* : 426 ± 7.

([a]) Les valeurs de K*c* et de ε*c* sont calculées à partir de 8 solutions de complexe NMI-I_2 : $[I_2] = 0{,}372.10^{-3}$ M, [NMI] variant de $0{,}75.10^{-2}$ M à $0{,}052.10^{-2}$ M.

TABLEAU II

Constantes d'équilibre K*c* *à différentes températures, évaluées par l'équation* (2) [données thermodynamiques ([a]) du complexe NMI-I_2 en solution dans CCl_4]

T (°C)	λ (nm)	K*c* (L/mole)	Valeur moyenne de K*c*
15	400	578	575 ± 25
	405	599	
	410	548	
25	400	336	350 ± 12
	405	355	
	410	359	
35	400	204	217 ± 12
	405	219	
	410	227	

$-\Delta H°$ Kcal.$mole^{-1}$ = 8,63 ± 0,74
$-\Delta S°$ cal.$mole^{-1}$ K^{-1} = 17,3 ± 2,5
$-\Delta G°_{298\,K}$ Kcal.$mole^{-1}$ = 3,47 ± 0,02

([a]) Évaluation à partir de 5 solutions de complexe NMI-I_2 : $[I_2] = 0{,}372.10^{-3}$ M et [NMI] variant de $0{,}375.10^{-2}$ M à $0{,}075.10^{-2}$ M.

SPECTRE ULTRAVIOLET. — La formation du complexe NMI-I_2 provoque des perturbations de spectre électronique ultraviolet avec apparition d'une bande de transfert de charge vers 260 nm (*fig.* 2). L'intensité de cette bande de transfert de charge augmente avec la concentration en NMI et diminue fortement avec une élévation de température (*fig.* 3). Les relations bien connues de Connell ([8]) et de Hastings ([9]) entre le potentiel d'ionisation et la fréquence du maximum de la bande de transfert de charge permettent d'évaluer le potentiel d'ionisation du NMI : $I_p \simeq 9{,}96 \pm 0{,}02$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre ultraviolet-visible « Perkin-Elmer Coleman 575 » équipé d'un porte-cuve thermorégularisé à effet Pelletier. Les cellules en quartz ont un parcours optique de 1 cm. Le tétrachlorure de carbone « Merck Uvasol » choisi comme solvant est utilisé sans purification, l'iode ultrapur est bisublimé, le N-méthyl-imidazole est un produit « Fluka ».

CONCLUSION. — Les résultats confirment la formation d'un complexe de transfert de charge n-σ, des stœchiométrie 1 : 1 entre le NMI et l'iode. Il est mis en évidence une augmentation considérable du pouvoir donneur d'électrons du NMI par rapport à celui de composés voisins tel que le N-méthyl-pyrrole étudié par Lang ([10]) : $Kc = 6{,}5\ M^{-1}$.



L'introduction d'un azote supplémentaire dans le noyau du N-méthyl pyrrole lui fait perdre le caractère aromatique et explique la plus grande disponibilité des électrons à être engagés dans une formation de complexe. Le radical méthyle renforçant la densité électronique au niveau de l'azote 1, le transfert de charge pourrait s'effectuer de la paire électronique libre portée par l'azote 1 vers l'orbitale σu antiliante de la molécule d'halogène.

(*) Séance du 6 mars 1978.

([1]) C. RABY et J. BUXERAUD, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 116, 1977, p. 39.
([2]) J. BUXERAUD et C. RABY, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1978, (sous presse).
([3]) C. RABY et J. BUXERAUD, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 281.
([4]) H. A. BENESI et J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2703.
([5]) R. L. SCOTT, *Rec. Trav. Chim.*, 75, 1956, p. 787.
([6]) C. P. NASH, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 950.
([7]) W. LIPTAY, *Z. Electrochem.*, 65, 1961, p. 375.
([8]) H. CONNEL, J. HAM et J. PLATT, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 66.
([9]) S. HASTINGS, J. L. FRANKLIN, J. C. SCHILLER et F. A. MATSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2900.
([10]) R. P. LANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 4488.

Laboratoire de pharmacie chimique,
U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques de Limoges,
2, rue du Docteur-Marcland, 87032 Limoges Cedex.

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'existence d'un stade d'hydratation superficiel dans le processus de dissolution et son influence sur la valeur de la solubilité de l'aluminate monocalcique anhydre* $CaAl_2O_4$. Note (*) de **Pierre Barret** et **Philippe Dufour**, présentée par M. Paul Laffitte.

La comparaison entre la solubilité de $CaAl_2O_4$ anhydre calculée à partir des données thermodynamiques et de la solubilité expérimentale suggère que celle-ci est en réalité celle d'un hydrate superficiel.

The comparison between the anhydrous $CaAl_2O_4$ *solubility calculated from thermodynamic data and the experimental value suggests that this latter is in fact the solubility of a superficial hydrate.*

Le durcissement des ciments alumineux et Portland est interprété par la formation d'hydrates à partir des aluminates et silicates de calcium qui entrent dans leur constitution. L'un des problèmes généraux est de savoir si ces hydrates résultent d'un mécanisme de fixation directe de l'eau liquide par la phase solide anhydre initiale (hypothèse topochimique) ou par un mécanisme de dissolution-précipitation conforme à l'hypothèse de Le Châtelier [(1), (2)]. Nous nous proposons de montrer à l'aide de données thermodynamiques, qu'un processus d'hydratation superficielle par interaction directe entre les molécules d'eau et la phase solide anhydre doit intervenir comme étape intermédiaire dans le processus de « dissolution ».

Considérons par exemple la suite de réactions (1) à (4) (tableau II) conduisant à la formation de l'aluminate monocalcique décahydraté [équation (2)], lorsque l'aluminate monocalcique anhydre $CaAl_2O_4$ monoclinique est mis en présence d'eau liquide.

La réaction d'hydrolyse (3) intervient nécessairement et alcalinise le milieu; mais l'attention se fixera plus particulièrement sur les réactions (1) et (2). La réaction (1) n'est pas une simple dissolution, car elle nécessite la transformation des ions AlO_2^- du solide anhydre, en ions $[Al(OH)_4]^-$, de la même façon que les ions O^{2-} d'un oxyde doivent se transformer en ions OH^- avant de passer dans la phase liquide. Il est donc nécessaire qu'une telle réaction ait lieu à l'interface et que les ions $[Al(OH)_4]^-$ appartiennent, pendant un temps non nul, à la phase solide sous forme d'un hydrate superficiel adsorbé.

L'équation chimique correspondante peut être appliquée à une unité de construction superficielle représentée en éléments de structure conformément à la notation de Kröger et Vink (3) :

$$AlO_{2_{AlO_2}}\,Ca_{Ca}\,AlO_{2_{AlO_2}} + 4\,H_2O_l \leftrightarrows Al(OH)_{4_{AlO_2}}\,Ca_{Ca}\,Al(OH)_{4_{AlO_2}}.$$

Or, généralement, la « solubilité » calculée des aluminates, silicates (4), oxydes anhydres est nettement supérieure à celle qui peut être déterminée expérimentalement. D'où l'hypothèse que nous formulons, suivant laquelle la valeur expérimentale, qui représente seulement une « solubilité » apparente de l'anhydre, exprime en fait la solubilité de l'hydrate superficiel, selon l'équation (4) du tableau.

Soit $\Delta G' = \Delta G_1 - \Delta G_4$ l'enthalpie libre accompagnant la formation de cet hydrate superficiel d'après (1) et (4). Si l'état final est l'équilibre entre cet hydrate et la solution, $\Delta G_4 = O$ et par conséquent : $\Delta G' = (\Delta G_1)_4$. L'indice (4) indique que le calcul est effectué en reportant dans l'expression ΔG_1, les activités des constituants de la solution en équilibre avec l'hydrate superficiel selon (4) soit : $(\Delta G_1)_4 \simeq \Delta G_1^0 - \Delta G_4^0$.

Expérimentalement, par agitation de 100 g d'aluminate monocalcique anhydre pulvérulent dans 1 000 g d'eau bidistillée décarbonatée, un état de saturation est obtenu au bout de 3 h : les concentrations molaires massiques sont : pour les ions Ca^{2+}, $x = 20 . 10^{-3}$ mole . kg^{-1}, pour les ions aluminates $y = 36,5 . 10^{-3}$ mole . kg^{-1}. Celle ψ des ions OH^- répond à la relation d'électroneutralité : $\psi = 2x - y = 3,5 . 10^{-3}$ mole . kg^{-1} ce qui correspond à pH = 11,54.

D'après le diagramme chaux-alumine-eau ([5]), cette composition est celle d'une solution métastable, sursaturée par rapport au gel d'alumine et aux différents aluminates de calcium hydratés hexagonaux et cubiques, en particulier, par rapport à l'hydrate $Ca[Al(OH)_4]_2, 6\,H_2O$.

La valeur à attribuer à l'enthalpie libre standard ΔG_4^0 se calcule alors facilement en reportant ces données dans l'équation

$$(1) \qquad xy^2 (\gamma \pm)^3 = K_4,$$

où $\gamma \pm = 10^{-1,146\sqrt{x}}$ si l'on se limite à la formule simplifiée de Debye et Hückel et en calculant ΔG_1^0 à l'aide des données suivantes (tableau I) [([6]), ([7])] :

TABLEAU I

	$CaAl_2O_4$	$[Al(OH)_4]^-_{aq}$	Ca^{2+}_{aq}	H_2O_l
ΔG^0_{298} kJ . mole^{-1}	−2 206,62	−1 293,25	−552,51	−236,96

On trouvera dans le tableau II les valeurs calculées à partir desquelles on obtient :

$$\Delta G' = 14,71 \text{ kJ . mole}^{-1}.$$

C'est aussi $\Delta G^0_{(1-4)}$.

A ΔG_1^0, correspond une constante d'équilibre $K_1 = 1,89 . 10^{-3}$ et une « solubilité théorique » S de $CaAl_2O_4$ anhydre non observée, mais certainement élevée. En effet, on tire de l'équation (1) $x\gamma \pm = 0,078$ mole . kg^{-1}. Pour pousser le calcul plus loin, il faudrait utiliser la formule complète de Debye et Hückel, mais l'on voit que : $S \gg 0,078$ mole . kg^{-1}.

L'enthalpie libre $\Delta G''$ relative au passage de la composition de la solution en équilibre avec l'hydrate superficiel à celle en équilibre avec le précipité de décahydrate peut être aisément calculée à l'aide des valeurs de x et y tirées de la courbe d'équilibre de cet hydrate sur le diagramme chaux-alumine-eau. La valeur de ΔG_2^0 s'en déduit et par suite celle de $\Delta G'' \simeq \Delta G_4^0 + \Delta G_2^0 = 12,83$ kJ . mole^{-1}. C'est aussi la valeur de $\Delta G^0_{(4+2)}$. Si l'état initial est l'aluminate anhydre, la valeur de l'enthalpie libre $\Delta G = \Delta G' + \Delta G'' = -27,54$ kJ . mole^{-1} est aussi celle que l'on calcule en prenant comme état final la solution en équilibre avec le décahydrate

$$\Delta G \simeq \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = \Delta G^0_{(1+2)} \qquad \text{(tableau II).}$$

Ainsi, le calcul montre que l'enthalpie libre d'hydratation depuis l'aluminate anhydre jusqu'au décahydrate en équilibre avec sa solution, se partage à peu près également entre l'hydratation superficielle du solide par interaction directe avec les molécules d'eau et la précipitation de l'aluminate monocalcique décahydraté.

TABLEAU II

(1) $CaAl_2O_4 + 4\,H_2O_l \leftrightarrows 2\,[Al(OH)_4]^- + Ca^{2+}$,

(2) $2\,[Al(OH)_4]^- + Ca^{2+} + 6\,H_2O_l \leftrightarrows Ca\,[Al(OH)_4]_2, 6\,H_2O$,

(3) $[Al(OH)_4]^- \leftrightarrows Al(OH)_3 + OH$,

(4) $[Al(OH)_4]_{AlO_2}\, Ca_{Ca}\, [Al(OH)_4]_{AlO_2} \leftrightarrows Ca^{2+} + 2\,[Al(OH)_4]^-$,

(5) $H_2O_l \leftrightarrows H_2O_g$.

Équations n°	(1)	(2)	(4)	(5)
ΔG°_{298} kJ.mole^{-1}	15,47	−43,01	30,18	8,61

Équations n°	ΔG°_{298} kJ.mole^{-1}	ΔG kJ.mole^{-1}	P^e_i Torr	$v_i \log P^e_i$
(1)-(4)	− 14,71	−14,71	–	–
(1)−(4)−(5)	− 49,16	–	5,21	2,87
(4)+(2)	− 12,83	−12,83	–	–
(4)+(2)−(5)	− 64,49	–	9,72	5,93
(1)+(2)	− 27,54	−27,54	–	–
(1)+(2)−(5)	−113,65	–	7,57	8,80

Dans le tableau II, ont également été portées à titre indicatif, les pressions d'équilibre de vapeur d'eau calculées en admettant une combinaison des molécules d'eau vapeur avec l'anhydre initial pour donner soit l'hydrate superficiel soit l'aluminate décahydraté et avec l'hydrate superficiel pour donner l'aluminate décahydraté.

L'existence d'un hydrate superficiel peut être prévue de la même façon pour expliquer l'écart entre les valeurs théoriques et observées d'autres aluminates et silicates et notamment de $3\,CaO, SiO_2$.

(*) Séance du 3 avril 1978.

(1) D. MENETRIER, *Thèse de Doctorat d'État*, Dijon, 1977.
(2) D. BERTRANDIE, *Thèse d'Université*, Dijon, 1977.
(3) R. A. KRÖGER, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Publishing Company, 1964, p. 208.
(4) H. N. STEIN, *Cement and Concrete Research*, 2, 1972, p. 167.
(5) A. PERCIVAL et H. F. W. TAYLOR, *J. Chem. Soc.*, 526, 1959, p. 2629.
(6) J. P. COUGHLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5479.
(7) H. N. STEIN, *Cement and Concrete Research*, 2, 1972, p. 167.

P. B. : *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Mirande*, B.P. n° 138, 21004 *Dijon Cedex;*
P. D. : 35, *rue Alix-de-Vergy*, 21000 *Dijon.*

SPECTROCHIMIE. — *Analyse spatiale de flammes stabilisées par spectrométrie Raman multicanale pulsée.* Note (*) de **Michel Bridoux, Monique Crunelle-Cras, Francis Grase,** et **Louis-René Sochet,** présentée par M. Paul Laffitte.

La spectrométrie Raman-Laser multicanale pulsée permet simultanément l'identification et la localisation des espèces moléculaires présentes dans une flamme. L'excitation du spectre en 20 ns minimise les interférences entre le spectre Raman et les spectres d'émission et de fluorescence de la flamme. L'étude des spectres Raman de flammes stabilisées éther/air de richesse variable démontre les possibilités de la méthode utilisée.

Multichannel pulsed laser Raman spectroscopy allows simultaneously spatial measurements of temperatures and concentrations in flames. Single laser pulse excitation of Raman spectra is a powerfull technique according to the rejection of emission and fluorescence of flames. Post flame region has been analysed in normal ether/air flames whereas resolved spatial investigations have been achieved in two stages ether/air flames.

Il est bien connu maintenant que la diffusion Raman spontanée constitue une méthode de choix pour la détermination des températures de flamme et la mesure des concentrations des espèces moléculaires présentes dans un milieu en combustion [(1), (2), (3)]. Cette méthode d'analyse *in situ* autorise des études localisées du milieu réactionnel sans apporter les perturbations inhérentes aux techniques courantes de mesure des températures par thermocouple ou d'échantillonnage par sonde de prélèvement.

La méthode la plus fréquemment utilisée consiste à exciter une région déterminée de la flamme avec un laser continu et à analyser successivement les différents éléments spectraux au moyen d'un spectromètre monocanal. Le spectre complet est obtenu au bout d'un temps d'analyse qui est généralement de l'ordre de quelques dizaines de minutes. L'exploitation du spectrogramme permet d'obtenir les valeurs moyennes de la température et des concentrations dans une région déterminée de la flamme.

Des mesures instantanées des températures et des concentrations (4) et des mesures résolues dans le temps (5) ont été également effectuées au moyen de lasers pulsés.

Certains auteurs utilisent la diffusion Raman cohérente en excitant le milieu réactionnel avec un laser fonctionnant en impulsion [(6), (7)]. Bien que la diffusion Raman cohérente ait l'avantage de produire des spectres considérablement plus intenses que la diffusion Raman spontanée, la technique correspondante est de mise en œuvre très délicate. L'enregistrement du spectre complet par le spectromètre monocanal nécessite une analyse point par point qui, suivant les caractéristiques du laser utilisé, demande entre quelques dizaines de minutes et quelques heures.

Le spectromètre Raman multicanal ultra-rapide [(8), (9)] mis au point dans l'un de nos laboratoires permet d'obtenir l'image spectrale de diffusion Raman d'un échantillon solide, liquide ou gazeux, excité par une unique impulsion d'un laser relaxé ou déclenché.

En appliquant cette technique à l'étude des flammes, l'exploitation de l'image spectrale fournit simultanément les spectres Raman de plusieurs éléments de la région réactionnelle excitée.

1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL (*fig.* 1). — Un domaine approximativement cylindrique (15 mm × 100 μm) d'une flamme stabilisée à la pression atmosphérique sur un brûleur à flamme plate (B) est excité par un laser « Yag » déclenché doublé en fréquence (L) (λ = 532 nm, E = 500 mJ). La trace diffusante *ab* (environ 15 mm) du faisceau laser dans la flamme est conjuguée optiquement à la fente d'entrée (hauteur : 20 mm) du spectromètre

à réseau holographique concave (S) (2 000 tr/mm). La dispersion linéaire réciproque est de 18 cm^{-1}/mm. La totalité de l'image spectrale qui apparaît dans le plan focal du spectromètre est focalisée sur la photocathode d'un tube intensificateur d'images (I.I.) à gain photonique élevé. L'image spectrale « intensifiée » est mémorisée sur la cible d'un tube analyseur de télévision (A) puis transférée dans la mémoire magnétique d'un vidéo-disque (V.D.).

Une raie spectrale telle que *a' b'* (*fig.* 1) est l'image spectrale de la trace diffusante *ab* dans la flamme. Chaque élément qui la constitue, repéré par la coordonnée *x* est en relation avec un élément bien déterminé de l'échantillon. La coordonnée *y* de l'élément identifie l'espèce moléculaire présente. L'intensité mesurée au point de coordonnée *x*, *y* est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce moléculaire. L'image spectrale est visualisée en permanence sur le moniteur (V). Un système électronique d'exploitation de l'image (E.I.) suivi d'une mémoire à tores (M) permet de reconstituer sur un oscilloscope (0) ou un enregistreur XY (E) les spectres Raman d'une dizaine d'éléments alignés le long de la trace diffusante *a b*.

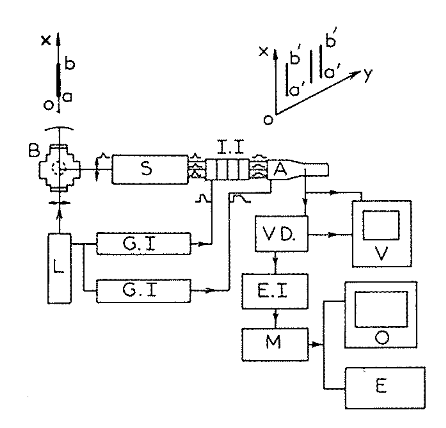


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Le domaine spectral analysé simultanément est de l'ordre de 300 cm^{-1}. Deux générateurs d'impulsions (G.I.) synchronisés avec l'impulsion laser commandent le déblocage des récepteurs d'images pendant la durée de l'impulsion.

II. Analyse spectrale d'une flamme normale éther/air. — La flamme de richesse $\varphi = 0,77$ est caractérisée par un panache et une émission lumineuse importante qui à elle seule sature complètement la chaîne de détection photo-électrique de l'image spectrale. L'excitation du spectre Raman par une unique impulsion laser de grande énergie pendant un temps très court et une détection synchronisée permet d'obtenir le spectre avec un rapport signal sur bruit très satisfaisant.

Le spectre Raman de l'azote (*fig.* 2 *a*) est obtenu au moyen d'une unique impulsion laser de 500 mJ et de durée 20 ns. La raie la plus intense correspond à la branche Q ($0 \rightarrow 1$) de vibration de la molécule. Les deux autres raies correspondent aux deux premières « bandes chaudes » ($1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$) de la molécule portée à des niveaux excités. La température de la flamme est de l'ordre de 1 600 K. Le même spectre enregistré avec un spectromètre monocanal conventionnel et excité par un laser à argon de 1 W, a nécessité une durée d'enregistrement de l'ordre de 20 mn.

La figure 2 *b* représente le spectre de l'azote atmosphérique obtenu dans les mêmes conditions d'excitation en impulsions.

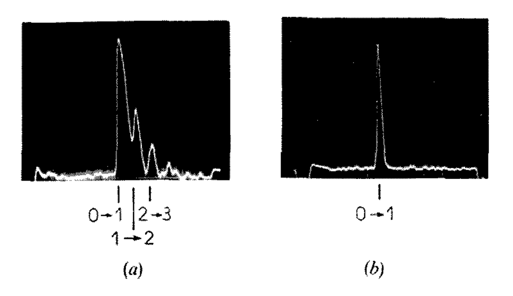


Fig. 2. — (*a*) spectre Raman de l'azote dans la flamme éther/air (φ = 0,77); (*b*) spectre Raman de l'azote atmosphérique.

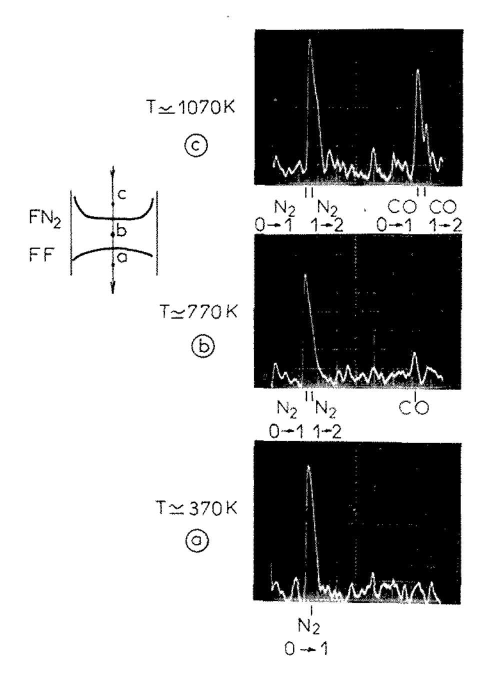


Fig. 3. — Analyse spatiale d'une flamme éther/air en deux stades (φ = 5,2).

III. Analyse spatiale d'une flamme éther/air en deux stades. — En augmentant la richesse du mélange (φ = 5,2), un régime de combustion très différent est atteint. On stabilise dans des conditions particulières, sur le brûleur à flamme plate, une flamme en deux stades caractérisée par deux zones lumineuses (*fig.* 3) correspondant respectivement à la flamme froide (FF) et à la flamme normale (FN_2) séparées par un espace obscur. Dans ce cas, le faisceau laser excitateur est perpendiculaire au plan du brûleur et la trace *ac* est focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre multicanal.

Les spectrogrammes des trois régions *a/b/c* [*fig.* 3, (*a*), (*b*), (*c*)] sont obtenus après exploitation de l'image spectrale. Le domaine spectral choisi pour l'analyse permet d'identifier la présence de l'azote par sa branche Q de vibration à 2 330 cm^{-1} et le monoxyde de carbone par sa branche Q de vibration à 2 143 cm^{-1}.

Dans la zone de préflamme (point *a*), seule la transition 0 → 1 de l'azote est observée [*fig.* 3, (*a*)] la température est de l'ordre de 370 K. Entre la flamme froide (FF) et la flamme normale (FN_2) (point *b*), on caractérise la présence de CO et la bande chaude de l'azote 1 → 2 commence à être observée [*fig.* 3, (*b*)], la température étant de l'ordre de 770 K. Après la flamme normale (FN_2) (point *c*), la concentration en CO devient importante. On constate la présence des « bandes chaudes » de l'azote et de l'oxyde de carbone [*fig.* 3, (*c*)]; la température du milieu atteint 1 070 K environ.

CONCLUSION. — Cette première étude de flammes par spectrométrie Raman laser multicanale en impulsion démontre la possibilité de mesurer *in situ* la répartition des espèces moléculaires présentes dans une phase gazeuse en combustion. L'instantanéité des mesures faites dans la flamme par cette technique permet d'envisager d'appliquer la spectrométrie Raman multicanale à l'étude des combustions turbulentes.

(*) Séance du 6 mars 1978.

(1) M. LAPP, L. M. GOLDMAN et C. M. PENNEY, *Science*, 175, 1972, p. 1112.

(2) *Laser Raman Gas Diagnostics* (*Proceedings of the Project Squid Laser Raman Workshop*, M. LAPP et C. M. PENNEY, éd., Plenum Press, New York and London, 1973).

(3) R. E. SETCHELL, *Western States Section*, The Combustion Institute, Pullman, Washington, 1974.

(4) S. LEDERMAN, *A.I.A.A.*, Paper 76-26 (14*th Aerospace Sciences Meeting*, Washington D.C., 26-28 janvier 1976).

(5) M. PEALAT, R. BAILLY et J. P. E. TARAN, *Optics communications*, 22, n° 1, 1977, p. 91.

(6) F. MOYA, S. DRUET et J. P. E. TARAN, *Optics communications*, 12, n° 2, 1975, p. 169.

(7) F. MOYA, S. DRUET, M. PEALAT et J. P. E. TARAN, *A.I.A.A.*, Paper 76-29 (14*th Aerospace Sciences Meeting*, Washington D.C., 26-28 janvier 1976).

(8) M. BRIDOUX et M. DELHAYE, *Nouv. Rev. Opt. Appl.*, 1, 1970, p. 23.

(9) M. BRIDOUX et M. DELHAYE, *Time Resolved and Space Resolved Raman Spectroscopy*, dans *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, II, R. J. H. CLARK, éd., Heyden and Son Ltd., London, 1976, p. 140.

M. B., M. C.-C. et F. G. :
Laboratoire de Spectrochimie infrarouge et Raman du C.N.R.S.;
L.-R. S. :
Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, Centre de Spectrochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq*.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur un complexe tétranucléaire du cuivre* (I) *avec l'ε-thiocaprolactame.* Note (*) de **Paule Castan** et **Jean-Pierre Laurent,** présentée par M. Fernand Gallais.

La synthèse du composé ($C_6H_{11}NSCu$ (I) Cl)$_4$ a été réalisée. On a étudié les principales propriétés physiques (masse molaire, susceptibilité magnétique, conductibilité électrique, spectroscopies infrarouge et de RMN ^1H et ^{13}C), elles indiquent que le complexe est du type covalent, la liaison du coordinat au métal étant assurée par le soufre.

The complex ($C_6H_{11}NSCu$ (I) Cl)$_4$ *has been prepared. Its main physical properties (molecular weight, magnetic susceptibility, electric conductivity, infrared and* NMR *spectroscopies) are reported. They indicate a covalent species in which the ligand is coordinated with the metal through the sulfur atom.*

Les thiolactames ont été relativement peut utilisées comme coordinats dans des complexes métalliques. Il en est en particulier ainsi pour le ε-thiocaprolactame duquel n'ont été décrits que trois complexes : celui du cobalt par S. K. Madan et G. Goldstein ([1]) et ceux du rhodium et du platine par Dini et coll. ([2]). Le premier L_2CoCl_2 serait un complexe moléculaire et les deux autres (L_4Pt) Cl_2 et (L_4RhCl_2) Cl des espèces ioniques.

Nous nous proposons de rapporter ici les résultats obtenus au cours de l'étude d'un complexe du cuivre (I) avec ce coordinat. Le complexe a été caractérisé par analyse chimique, détermination de la masse molaire, conductibilité électrique, propriétés magnétiques, spectroscopies vibrationnelle et de RMN (^1H et ^{13}C).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La préparation du complexe est réalisée par addition du thiolactame (0,01 M) dissous dans le méthanol à une solution de $CuCl_2$ (0,01 M) anhydre dans 50 cm^3 de méthanol. Un précipité blanc jaunâtre se forme immédiatement; il est isolé par filtration, lavé à l'eau, au méthanol et à l'éther, puis séché sous vide.

Ce composé est très peu soluble dans l'eau et les alcools, mais soluble dans CH_2Cl_2 et $CHCl_3$. Exposé à l'air, il prend rapidement une coloration bleu-vert. L'analyse chimique permet de lui attribuer la formule ($C_6H_{11}NSCuCl$)$_n$; trouvé % : C 30,93; H 4,74; N 5,85; S 13,94; Cu 27,92; Cl 15,62; calculé % : C 31,56; H 5,86; N 6,14; S 14,06; Cu 27,85; Cl 15,54.

La masse molaire déterminée par tonométrie (solution chloroformique) permet de penser qu'on est en présence d'un édifice tétramère; trouvé : M = 840; théorique pour (CuLCl)$_4$ = 912,4. La conductibilité électrique a été mesurée sur des solutions dans le nitrobenzène. Pour une concentration égale à 10^{-3} M, on obtient une conductibilité moléculaire à 20°C égale à 15,1 Ω^{-1}.cm^2.

La susceptibilité magnétique obtenue à 20°C à l'aide d'un dispositif de Gouy-Pascal indique que le composé est diamagnétique. Les spectres infrarouges ont été obtenus sur des échantillons solides et les spectres RMN sur des solutions ($CDCl_3$ et CD_2Cl_2). Pour ces derniers on a utilisé un spectrographe à impulsions avec transformée de Fourier opérant à 90 MHz pour ^1H et à 22,63 MHz pour ^{13}C. Les déplacements chimiques (10^6 δ) sont repérés par rapport au tétraméthylsilane. Les attributions spectrographiques (infrarouge et RMN) ont été effectuées d'après les données de la littérature ([2]). Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I (infrarouge) et II (RMN). Le repérage adopté pour les noyaux ^1H et ^{13}C est indiqué dans la figure 1 *a*.

TABLEAU I

Déplacements chimiques ($10^6.\delta$) *des noyaux* ^1H *et* ^{13}C

Noyau		1	2	3	4	5	6	7
Coordinat	^1H	8,81	–	2,97	1,68	1,68	1,68	3,34
	^{13}C	–	209,7	45,2	24,8	28,3	30,4	47,1
Complexe	^1H	10,9	–	2,83	1,68	1,68	1,68	3,44
	^{13}C	–	205,9	43,2	24,5	27,6	30,4	47,5

TABLEAU II

Quelques caractéristiques des spectres infrarouges du coordinat et du complexe

Attributions retenues	ν_{N-H}	ν_{C-N} + δ_{N-H}	ν_{C-N} + ν_{C-C}	ν_{N-C-S}	γ_{N-H}
Coordinat	3 415, 3 170 3 050	1 540	1 345 1 330	1 070	845, 840 790 cm^{-1}
Complexe	3 420, 3 170 3 060	1 570	1 350 1 335	1 065	845, 840 795 cm^{-1}

EXAMEN DES RÉSULTATS. – L'absence de coloration du complexe et son comportement diamagnétique nous amènent à penser que le cuivre s'y trouve dans l'état d'oxydation + 1. La littérature fournit un certain nombre d'exemples de complexes du cuivre (I) obtenus par réduction du cuivre (II) par des thioamides. C'est ainsi que le benzoxazole-2-thione peut donner, suivant les modalités expérimentales, soit (L_2Cu (II) Cl_2) soit (L_2Cu (I) Br), 3 H_2O ([3]). Avec le thiobenzamide on a également isolé un complexe (L_3Cu (I) Cl) ([4]) et avec le dithiobiuret $(LCu\ (I)\ Cl)_2$ et $(LCu\ (I)\ Br)_2$ ([5]) à partir des halogénures de cuivre (II).

Les résultats de l'analyse chimique et les mesures de conductibilité électrique permettent de préciser par ailleurs qu'il s'agit d'une espèce moléculaire et polynucléaire à laquelle nous pouvons attribuer la formule $(C_6H_{11}NSCu\ (I)\ Cl)_4$.

Le coordinat renferme deux centres donneurs potentiels mais les données spectroscopiques (infrarouge et RMN) tendent à accorder ce rôle à l'atome de soufre. D'après les résultats du tableau I, il apparaît en effet que le vibrateur N – H (3 000 à 3 500 cm^{-1} et 800 à 850 cm^{-1}) n'est pas affecté par la complexation, mais que celle-ci paraît devoir se manifester essentiellement au niveau de la bande B des thioamides qui passe de 1 540 à 1 570 cm^{-1}. Compte tenu de la nature de cette bande (ν_{C-N} et ν_{N-H}), l'élévation de fréquence observée peut être interprétée par un accroissement de caractère double de la liaison C – N sous l'effet d'une coordination par l'atome de soufre.

Il faut également noter dans cette optique que la bande D située aux environs de 1 070 cm^{-1} et qui correspond essentiellement à une vibration du groupe N – C – S n'est pratiquement pas affectée. La formation de la liaison soufre-cuivre qui tend à modifier de façons diamétralement opposées la multiplicité des liaisons C – S et N – C ne doit se traduire que par un effet faible au niveau de l'ensemble N – C – S.

Les évolutions des déplacements chimiques des noyaux ^1H lors de la complexation sont peu significatives dans la mesure où H-4, H-5 et H-7 ne sont pas affectées et où H-3 et H-7 présentent des modifications de déplacements comparables en grandeur mais de signes opposés. Cette différence de signes doit être liée à des changements d'anisotropie magnétique

qui, à l'heure actuelle, ne sont pas interprétables. Une indication sur le site de coordination nous est cependant fournie par le couplage $^3J_{MNCH}$. Ce couplage peut être facilement observé sur des spectres obtenus en découplant les noyaux H-4, H-5 et H-6. Il conserve la même valeur (6 Hz) dans le coordinat libre et dans le complexe, ce qui semble indiquer que le groupement NH n'est pas impliqué dans la coordination. Les modifications du déplacement (NH) sont alors très certainement dues à une évolution des interactions intermoléculaires. Elles peuvent d'ailleurs être rapprochées des variations d'intensité observées en infrarouge au niveau de la vibration $\nu(N-H)$.

Ia Ib Ic

Une preuve plus directe du rôle de donneur joué par le soufre est fournie par les spectres de résonance des noyaux ^{13}C. En effet, la complexation s'accompagne de déplacements notables des noyaux C-3 et surtout C-2 voisins du soufre alors que les noyaux voisins de l'azote (C-6 et C-7) ne sont pratiquement pas affectés. On peut ainsi considérer que le lactame se comporte comme un coordinat monodendate se coordinant au cuivre par l'atome de soufre.

Compte tenu de ces divers résultats (complexe moléculaire et tétranucléaire, cuivre dans l'état d'oxydation + 1, coordinat monodendate), on est conduit à penser que la structure du complexe examiné ici doit présenter beaucoup d'analogies avec celles qui ont été attribuées aux composés $(LCuX)_4$ et $(LAgX)_4$ ($L = R_3P$ ou R_3As, X = Cl, Br ou I) et qu'il constitue un nouvel exemple de complexes polynucléaires de type « cubane » (*fig.* I *b*) ou de type « marche d'escalier » (*fig.* 1 *c*), les données disponibles ne permettant pas de choisir actuellement entre ces deux possibilités [(6) à (9)].

(*) Séance du 10 avril 1978.

(1) S. K. Madan et G. Goldstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 1251.
(2) P. Dini, J. C. J. Bart, E. Santoro, G. Cum et N. Giordano, *Inorg. Chim. Acta*, 17, 1967, p. 97.
(3) C. Preti et G. Tosi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1976, p. 1125.
(4) A. T. H. Lenstra, S. Tavernier et W. Versikel, *Bull. Soc. Chim. Belgrade*, 6, 1977, p. 68.
(5) A. Kowal et B. B. Kedzia, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, XXIV, 7, 1976, p. 549.
(6) M. R. Churchill et K. L. Kabra, *Inorg. Chem.*, 13, 1974, p. 1899.
(7) M. R. Churchill, B. G. Deboer et S. S. Mendak, *Inorg. Chem.*, 14, 1975, p. 2041.
(8) M. R. Churchill et F. Rotella, *Inorg. Chem.*, 16, 1977, p. 3267.
(9) B. K. Teo et J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.*, 15, 1976, p. 2475.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.,
B.P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude énergétique des configurations moléculaires dans la phase désordonnée du ferrocène*, $Fe(C_5H_5)_2$. Note (*) de **Jean-François Bérar** et **Gilbert Calvarin**, présentée par M. Paul Laffitte.

A partir des premiers résultats d'une étude structurale récente, nous montrons que la phase désordonnée n'autorise qu'une seule orientation pour une molécule antiprismatique, et que les deux orientations permises pour des molécules prismatiques sont indépendantes de la précédente.

Using preliminary results of a new X-ray diffraction study, we show the Willis disorder model disagrees with our energetic results: the disordered phase contains only one kind of staggered (D_{5d}) *molecules the two orientations allowed for the eclipsed* (D_{5h}) *ones are shifted, and are independent of the staggered one.*

De nombreuses études ont été réalisées sur le ferrocène, tant en phase solide que vapeur, depuis que Wilkinson et coll. ([1]) ont proposé en 1952 deux configurations moléculaires possibles de type sandwich, soit prismatique (P) de symétrie D_{5h}, soit antiprismatique (A) de symétrie D_{5d}.

Dans une première étude par diffraction des rayons X, Dunitz et coll. ([2]) indiquent que, dans le cristal, la molécule est située sur un centre de symétrie, sa configuration est donc antiprismatique (A). Quelques années plus tard, dans une étude par diffraction des neutrons ([3]), Willis montrait que la structure est désordonnée : chaque cycle (C_5H_5) pouvant prendre deux orientations distinctes, dans le rapport 2/1, qui se déduisent par rotation de 36° ($\pi/5$) autour de l'axe moléculaire; il en déduit que le cristal est composé uniquement de molécules A ayant deux orientations possibles sur chaque site par rapport aux axes cristallographiques : 2/3 ayant une orientation que nous appelerons A_1, 1/3 ayant celle repérée par A_2.

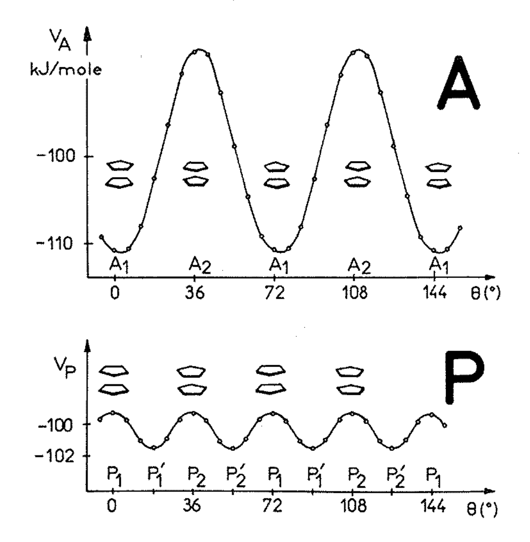
Pour notre part, nous avons calculé ([4]), à partir des coordonnées atomiques de Dunitz, les distances intermoléculaires dans le modèle de désordre de Willis ([5]) et mis en évidence des distances H. . . H anormalement courtes (1,76 Å) entre certaines molécules A_2. Cette constatation nous a amenés à redéterminer la structure du ferrocène, les premiers résultats obtenus ([6]) confirment l'existence des distances courtes dans le modèle de désordre de Willis. De nouveaux modèles sont à l'étude et les résultats seront publiés ultérieurement. Cependant, il nous a paru fécond d'effectuer des calculs énergétiques pour tester les solutions obtenues par résolution de la structure et parallèlement pour en proposer d'énergétiquement plausibles.

I. ÉTUDE ÉNERGÉTIQUE DU MODÈLE DE DÉSORDRE PROPOSÉ PAR WILLIS : 2/3 A_1, 1/3 A_2. — La cohésion des cristaux moléculaires est essentiellement assurée par des forces de van der Waals; aussi de nombreux auteurs ont développé des calculs d'énergie réticulaire à partir de potentiels atome-atome. Nous avons utilisé pour les interactions entre les atomes C et H les coefficients préconisés par Williams ([7]) qui ont été testés sur de nombreux composés. Lorsque l'atome de fer intervient, nous avons utilisé une expression universelle ([8]). En nous limitant aux douze premiers voisins, nous avons calculé l'énergie potentielle U_{ij} d'interaction d'une molécule A_i d'orientation i avec ses voisins A_j d'orientation j. Ces valeurs et les taux d'occupations τ, obtenus dans l'approximation du champ moyen, sont ([9]) :

$$U_{11} = -56{,}7 \text{ kJ/mole}, \quad U_{12} = U_{21} = -52{,}5 \text{ kJ/mole}, \quad U_{22} = -27{,}2 \text{ kJ/mole},$$
$$\tau(A_1) = 0{,}98, \quad \tau(A_2) = 0{,}02.$$

Ces résultats montrent que l'orientation 2 est énergétiquement défavorable. Le taux de présence de la molécules A_2 étant quasi nul, ce modèle obtenu par diffraction des rayons X n'est donc pas acceptable.

II. Autre solution du modèle de Willis : le modèle A_1, P_1, P_2. — La structure étant désordonnée, le centre de symétrie du groupe $P2_1/a$ n'a de valeur que statistique, et l'existence de molécules prismatiques P est possible à condition d'envisager deux orientations P_1 et P_2 équiprobables, se déduisant l'une de l'autre par l'inversion. La probabilité de présence de A_2 étant négligeable (*cf.* I), les résultats obtenus par diffraction



Variation du potentiel avec l'angle de rotation d'une molécule A ou P dans un réseau moyen A_1, P_1, P_2.

des rayons X [6] peuvent s'interpréter à partir d'un modèle contenant 1/3 de A_1, 1/3 de P_1 et 1/3 de P_2; P_1 et P_2 se déduisant alors de A_1 par rotation (36°) de l'un ou de l'autre cycle autour de l'axe moléculaire.

A partir de ce modèle, Campbell et coll. [10] ont étudié les variations d'énergie potentielle lors de la rotation d'un seul cycle de la molécule autour de son axe, dans le cristal. Ils trouvent que seule l'orientation A_1 correspond à un minimum, mais considèrent que la différence d'énergie entre les configurations A et P rend possible l'existence de molécules P_1 et P_2 par création de minimums secondaires dans l'énergie totale.

Nous avons voulu vérifier qu'à l'orientation A_1, mais surtout à celles de P_1 et P_2, correspondent bien des minimums de l'énergie potentielle dans le réseau. Nous avons d'abord calculé le potentiel intermoléculaire $V_A(\theta)$ auquel est soumis, dans le réseau, une molécule de configuration A en la faisant tourner de θ autour de son axe, dans les trois cas où le réseau est composé de molécules A_1, P_1 ou P_2. Nous avons représenté sur la figure la valeur moyenne $V_A(\theta)$. Il n'existe qu'un seul minimum correspondant (à 2° près) à l'orientation A_1 ($\theta = 0°$), on remarque que l'orientation A_2 ($\theta = 36°$) correspond à un maximum. De même nous avons calculé le potentiel $V_P(\theta)$ relatif à une molécule prismatique P quand elle tourne autour de son axe, le potentiel moyen est porté sur la figure, l'orientation P_1 ($\theta = 0°$) est telle qu'un seul cycle a tourné de 36° par rapport à A_1. Cette

courbe présente deux maximums correspondant à P_1 ($\theta=0°$) et P_2 ($\theta=36°$) et deux minimums que nous appellerons P'_1 et P'_2. Les orientations P_1 et P_2 ne sont donc pas des orientations stables pour les molécules P, par contre les orientations P'_1 et P'_2 semblent plus probables.

PROPOSITION D'UN MODÈLE ÉNERGÉTIQUEMENT PLAUSIBLE. — Aucune des solutions déduites du modèle de désordre de Willis (A_1, A_2) ou (A_1, P_1, P_2) n'est énergétiquement acceptable : en effet, dans le réseau moyen A_1, P_1, P_2, image approximative d'un réseau moyen réel, nous trouvons un minimum prononcé de l'énergie potentielle pour A_1 et pour une configuration P deux positions symétriques plus stables P'_1 et P'_2. L'énergie de configuration ($\Delta E = 3{,}8 \pm 1{,}3$ kJ/mole) ([11]) favorisant P, P'_1 et P'_2 peuvent être des minimums pour l'énergie totale.

Nous avons donc envisagé un modèle composé de molécules A_1, P'_1 et P'_2 et nous avons vérifié que les orientations A_1, P'_1, P'_2 restent voisines de celles des minimums des fonctions $V_A(\theta)$ et $V_P(\theta)$. Nous avons alors calculé les taux d'occupation dans l'approximation du champ moyen, compte tenu d'une différence d'énergie de configuration de 3,8 kJ/mole :

$$\tau(A_1)=0{,}62, \qquad \tau(P'_1)=\tau(P'_2)=0{,}19.$$

Compte tenu des approximations faites, l'orientation de l'axe de rotation des molécules est celle de la solution (A_1, P_1, P_2) et l'orientation ($\pm 18°$) des molécules P'_1 et P'_2 n'est qu'approchée. Cependant, nous pouvons considérer cette solution comme étant énergétiquement acceptable.

Cette étude montre que nous devons envisager, dans l'affinement des résultats de diffraction des rayons X, des solutions qui permettent des mouvements d'ensemble de la molécule, comme par exemple la rotation ou le déplacement des molécules P, et non pas imposer *a priori* que les seuls mouvements possibles soient ceux d'un cycle autour d'un axe fixe.

(*) Séance du 28 mars 1978.

([1]) G. WILKINSON, M. ROSENBLUM, M. C. WHITING et R. B. WOODWARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2125.

([2]) J. D. DUNITZ, L. E. ORGEL et A. RICH, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 373-375.

([3]) B. T. M. WILLIS, A.E.R.E. Report, Harwell, R. 3708, p. 1961.

([4]) J. F. BERAR, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1974.

([5]) Willis n'a pas publié ses coordonnées.

([6]) G. CLECH', G. CALVARIN, J. F. BERAR et R. KAHN, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 315.

([7]) D. E. WILLIAMS, *Acta Cryst.*, A 30, 1974, p. 71-77.

([8]) A. I. KITAIGORODSKII, *Molecular Crystals and Molecules*, Acad. Press, New York, 1973.

([9]) Des informations détaillées sur les modes de calcul des potentiels et des taux d'occupation seront publiés prochainement.

([10]) A. J. CAMPBELL, C. A. FYFE, D. HAROLD-SMITH et R. JEFFREY, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 36, 1976, p. 1-23.

([11]) A. HAALAND et J. E. NILSON, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 2653-2670.

École centrale des Arts et Manufactures,
Laboratoire de Chimie physique du Solide (E.R.A. 456 au C.N.R.S.), 92290 Châtenay-Malabry.

CHIMIE MINÉRALE. – *Sur l'existence et la cristallographie de quelques nouveaux composés fluorés de l'étain* IV : $(CH_3NH_3)_2SnF_6$, $(N_2H_5)_2SnF_6$ *et* $(NH_3OH)_2SnF_6$. Note (*) de **Abbas Lari-Lavassani,** présentée par M. Georges Champetier.

Les hexafluorostannates $M^I_2Sn^{IV}F_6$ où $M^I = (CH_3NH_3)^+$, $(N_2H_5)^+$ et $(NH_3OH)^+$ ont été préparés et leurs caractères cristallographiques précisés; ils cristallisent dans le système hexagonal (P $\bar{3}$ *m* 1) avec 1 motif par maille.

The preparation and radiocrystallographic study of the new compounds $M^I_2Sn^{IV}F_6$, *where* $M^I = CH_3NH_3^+$, $N_2H_5^+$ *or* NH_3OH^+ *have been discussed, we have found that these types of hexafluorostannates crystallize in the hexagonal from,* P 3 *m* 1, *with* Z, 1.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté les résultats radiocristallographiques concernant les hexafluorostannates :

$M^I_2SnF_6$ où $M^I = K^+$, Rb^+, Cs^+, NH_4^+ et Tl^+. Ces composés sont tous anhydres sauf celui pour lequel $M^I = K$, qui peut aussi être préparé à l'état hydraté : K_2SnF_6, H_2O.

Les constantes cristallographiques de ces composés sont rappellées dans le tableau.

Le monohydrate K_2SnF_6, H_2O, cristallise dans le système orthorhombique avec 16 motifs par maille [2]; ses paramètres sont :

$$a = 17,664(5)\,\text{Å}, \quad b = 11,687(5)\,\text{Å} \quad \text{et} \quad c = 13,758(6)\,\text{Å}.$$

Nous avons étendu cette étude en remplaçant M^I par les cations : $(CH_3NH_3)^+$, $(N_2H_5)^+$ ou $(NH_3OH)^+$.

Les phases $(CH_3NH_3)_2SnF_6$, $(N_2H_5)_2SnF_6$ et $(NH_3OH)_2SnF_6$ sont préparées en solution aqueuse à partir de l'hydroxyde d'étain IV : $Sn(OH)_4$.

A une solution presque saturée de $SnCl_4$, on ajoute un volume de NH_4OH correspondant à la stœchiométrie de la réaction 1, le précipité de $Sn(OH)_4$ est filtré puis abondamment lavé à l'eau froide.

Les préparations sont poursuivies par l'addition d'acide fluorhydrique 40 % à un mélange de l'hydroxyde stannique et de la solution aqueuse de la base organique correspondant (monométhylamine, hydrazine ou hydroxylamine).

Le schéma réactionnel est le suivant :

1° $SnCl_4$ (solution) $+ 4\,NH_4OH \rightarrow \downarrow Sn(OH)_4 + 4\,NH_4Cl$;

2° $Sn(OH)_4 + 2\,M^IOH + 6\,HF \rightarrow M^I_2SnF_6$ (solution) $+ 6\,H_2O$.

L'addition de HF se fait goutte à goutte en refroidissant le milieu réactionnel vers $-5°$, jusqu'à avoir une solution claire.

La solution obtenue, concentrée lentement à froid, laisse déposer des monocristaux de $M^I_2SnF_6$.

Les dosages réalisés, confirment la stœchiométrie de chacune de ces phases.

Cependant certaines précautions doivent être prises; ainsi :

– la grande instabilité de la base NH_2OH exige à une préparation d'hexafluorostannate $(NH_3OH)_2SnF_6$ en deux étapes :

(*a*) isolement de la base NH_2OH à partir du sulfate d'hydroxylamine commercial :

$$(NH_2OH)_2\,H_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow \downarrow BaSO_4 + 2\,NH_2OH + 2\,H_2O.$$

(*b*) action de l'acide fluorhydrique sur NH_2OH et le précipité $Sn(OH)_4$, après filtration de $BaSO_4$.

Les deux étapes de la réaction doivent être effectuées à une température aussi basse que possible (vers −5°).

Dans le cas de $(N_2H_5)_2SnF_6$, il est nécessaire de maintenir le pH de la solution à une valeur inférieure à 2, sinon il y a précipitation du fluorure N_2H_6F.

Les diagrammes Debye-Scherrer mettent en évidence l'isotypie existant entre les trois sels obtenus ainsi qu'avec les hexafluorostannates $M^I_2SnF_6$ de type K_2GeF_6. Grâce à cette isotypie, nous avons indexé les diffractogrammes de ces fluorures dans le système hexagonal, groupe spatial $P\bar{3}m1$.

L'utilisation d'un programme d'affinement à partir des données des diagrammes Debye-Scherrer enregistrés avec une précision de ±1/100 de degré θ de Bragg, nous a permis de déterminer les constantes de maille avec une bonne précision.

Le tableau présente les valeurs des paramètres de chacune de ces phases ainsi que de tous les hexafluorostannates de même structure.

TABLEAU

Constantes cristallographiques de $M^I_2SnF_6$

	Type K_2GeF_6, $P\bar{3}m1$			
M^I	*a* (Å)	*c* (Å)	V (Å³)	Z
K.............	5,882 ± 0,006	4,690 ± 0,005	140,5 ± 0,4	1
Rb............	6,054 ± 0,006	4,831 ± 0,005	153,3 ± 0,5	1
Cs............	6,322 ± 0,006	5,032 ± 0,005	174,2 ± 0,5	1
NH_4...........	6,064 ± 0,006	4,839 ± 0,005	154,1 ± 0,5	1
Tl.............	6,087 ± 0,006	4,874 ± 0,005	156,4 ± 0,5	1
CH_3NH_3........	6,678 ± 0,006	5,323 ± 0,005	205,6 ± 0,5	1
N_2H_5...........	6,420 ± 0,006	5,119 ± 0,005	182,7 ± 0,5	1
NH_3OH........	6,243 ± 0,006	4,970 ± 0,005	167,7 ± 0,5	1

En comparant les constantes cristallographiques de tous les sels de la série $M^I_2SnF_6$, les considérations suivantes se dégagent :

les composés $M^I_2SnF_6$, où M^I est le lithium ou le sodium, ont une structure différente de ceux pour lesquels M^I représente un alcalin volumineux ou bien NH_4^+, Tl^+, $CH_3NH_3^+$, $N_2H_5^+$ et NH_3OH^+ ;

— Li_2SnF_6 est dimorphe [3], il présente la variété α de type Li_2ZrF_6 ($P\bar{3}1m$) et la variété β de type Li_2TiF_6, trirutile ($P4_2/mnm$). En 1973, Marseglia et Brown [4] ont préparé l'hydrate Li_2SnF_6, $2H_2O$ par recristallisation de Li_2SnF_6 dans une solution HF à 40 %. Cet hydrate est monoclinique $C2/m$;

— Na_2SnF_6 n'a été isolé, pour l'instant, que sous forme monoclinique $P2_1/C$ dérivée de la structure trirutile [5];

— les autres hexafluorostannates $M^I_2SnF_6$, où $M^I = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+, CH_3NH_3^+, N_2H_5^+$ et NH_3OH^+ sont tous isotypes, ils possèdent la forme hexagonale de type K_2GeF_6 ($P3m1$).

D'après nous (5), la longueur de la liaison Sn–F dans l'anion octaédrique SnF_6^{2-} individualisé (structure de Cs_2SnF_6) est 1,952 (7) Å.

Cette valeur est proche de celle trouvée par Marseglia et Brown (4) dans $Li_2SnF_6 . H_2O$ (1,962 et 1,983 (3) Å), mais assez différente de celle trouvée par Hopp et coll. pour Na_2SnF_6 (1,831, 1,92 et 1,96 Å).

(*) Séance du 28 mars 1978.

(1) LARI-LAVASSANI, JOURDAN, AVINENS et COT, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 193.
(2) LARI-LAVASSANI, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 149.
(3) C. HEBECKER et R. HOPPE, *Naturwissenschaften*, 53, 1966, p. 106.
(4) E. A. MARSEGLIA et I. D. BROWN, *Acta Cryst*, B 29, 1973, p. 1352.
(5) J. DURAND, L. GALIGNE et A. LARI-LAVASSANI, *J. Sol. State Chem.*, 16, 1976, p. 157-160.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée, Faculté des Sciences, Université de Téhéran, Téhéran, Iran.

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination des propriétés électriques et de la non-stœchiométrie de Y_2S_3 à haute température en fonction de la pression de soufre d'équilibre.* Note (*) de **Jean Rasneur** et **Christian Cauchemont**, présentée par M. Georges Champetier.

Y_2S_3 est un semi-conducteur d'origine électronique et de composition chimique très proche de la stœchiométrie. Les variations de la conductivité et du pouvoir thermo-électrique déterminées en fonction de T et de P_{S_2} montrent une transition $p-n$. Dans le domaine de conduction de type p, les défauts sont constitués par des lacunes métalliques et la formule du sulfure s'écrit : $Y_{2-x}S_3$ (avec $x < 3.10^{-4}$).

Y_2S_3 *is an electronic semi-conductor with a chemical composition near the stoichiometry. The variations of conductivity and thermoelectric power as functions of temperature and sulfur pressure indicate a* $p-n$ *transition. In the p type domain, the defects are constituted by* Y *vacancies according to the formula* $Y_{2-x}S_3$ (*with* $x < 3 \times 10^{-4}$).

Le système yttrium-soufre comprend les sulfures définis par les formules Y_4S_3, YS, Y_5S_7, Y_2S_3 et YS_2. Ces phases obtenues par réaction à l'état solide en tubes scellés ou par sulfuration de l'oxyde Y_2O_3 par H_2S ont été étudiées essentiellement en vue de la détermination de leurs caractéristiques cristallographiques [(1) à (6)].

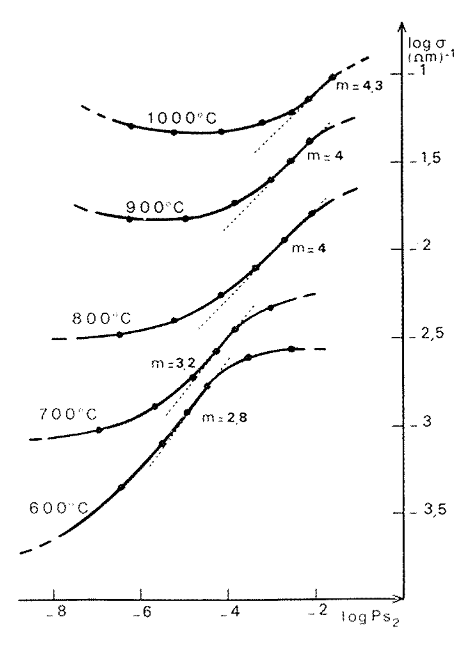


Fig. 1. — Variations isothermes de la conductivité électrique de Y_2S_3 en fonction de la pression de soufre de 600 à 1 000°C.

Nous avons étudié les variations des propriétés électriques (conductivité et effet Seebeck) et de la composition chimique des phases stables entre 600°C et 1 000°C dans un domaine de pressions partielles de soufre réalisables et mesurables par la méthode précédemment mise au point par nous-mêmes et déjà décrite lors des études des systèmes Zr – S et Hf – S [(7) à (10)].

Cette technique permet d'explorer, de façon continue, une zone de pressions de soufre comprise entre 10^{-1} atm. et 10^{-8} atm. Les sulfures d'yttrium sont très facilement oxydables et il est nécessaire, comme dans le cas de l'étude de ZrS_2 et de HfS_2 de purifier les gaz vecteurs des traces d'oxygène ou de vapeurs d'eau par passage sur Al_2S_3 à 1 000°C et d'utiliser des tubes laboratoires à double enveloppe.

Dans le domaine de températures et de pressions de soufre étudié, le seul sulfure stable est Y_2S_3 de structure monoclinique avec $a = 17{,}52$ Å, $b = 4{,}02$ Å, $c = 10{,}17$ Å et $\beta = 98{,}67°$. Ce sulfure exempt de toute phase oxydée (oxyde ou oxysulfure) a été préparé à partir du métal pur à 99,5 % (principale impureté métallique : Ta = 0,3 %). Sa composition a été calculée par rapport à celle de l'oxyde Y_2O_3 obtenu par grillage. La référence par rapport au métal ne peut être prise en considération par suite d'une quantité relativement importante (de l'ordre de 5 %) d'oxyde Y_2O_3 recouvrant les particules métalliques d'yttrium. Cet oxyde se transforme lentement en sulfure durant la sulfuration du métal.

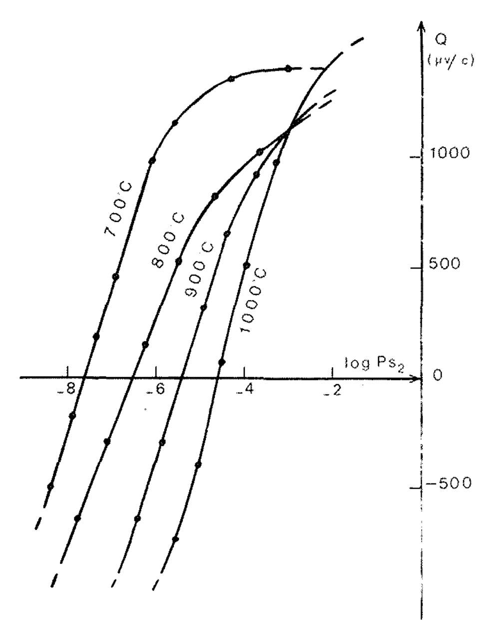


Fig. 2. — Variations isothermes du coefficient de pouvoir thermo-électrique de Y_2S_3 en fonction de la pression de soufre de 700 à 1 000°C.

De l'étude des variations isothermes de la conductivité électrique réalisée sur des plaques de sulfure comprimées et frittées, coincées entre deux électrodes constituées par des feuilles d'or, nous avons mis en évidence les propriétés suivantes (*fig.* 1 et 2) :

— la conductivité est essentiellement d'origine électronique : les mesures de résistance en courant alternatif (50 Hz) et en courant continu donnent les mêmes résultats;

— la conductivité est faible ($C = 1{,}08\ 10^{-1}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$ à 1 000°C dans H_2S ($pS_2 = 10^{-1{,}05}$);

— la variation isotherme de la conductivité en fonction de pS_2 (*fig.* 1) montre que dans l'échelle des pressions de soufre décroissante, la conduction, d'abord du type *p* passe ensuite au type *n*. Cette transition $p - n$ est nettement visible au-dessus de 800°C, de 800 à 600°C, seul le domaine de conduction de type *p* est observé dans la zone de pressions de soufre réalisables ($pS_2 > 10^{-8}$ atm.).

Les variations rectilignes de conductivité isotherme de type *p* sont représentées par une loi $\sigma = \sigma_0\, pS_2^{1/m}$ avec *m* variable de 4,3 à 1 000°C à 2,8 à 600°C. Ces valeurs expérimentales du coefficient *m* sont retrouvées par la théorie de Kroger et Vink ([11]).

$m = 2{,}8$ correspond sensiblement à la présence dans le réseau de lacunes métalliques zéro ou une fois ionisées V_y et V'_y suivant les équilibres ([1]) et ([2]) :

(1) $$3/4\ S_2 \rightleftarrows 3/2\ S_{rct.} + V_y, \qquad m = 8/3 = 2{,}66,$$

(2) $$V_y \rightleftarrows V'_y + e^+, \qquad m = 8/3 = 2{,}66,$$

$m = 4{,}3$ est caractéristique de lacunes métalliques deux et trois fois ionisées V''_y et V'''_y formées suivant les équilibres ([3]) et ([4]) :

(3) $$V'_y \rightleftarrows V'' + e^+, \qquad m = 4,$$

(4) $$V''_y \rightleftarrows V'''_y + e^+, \qquad m = 16/3 = 5{,}33.$$

Dans ce domaine de conduction *p*, la non-stœchiométrie du sulfure d'yttrium est donc représentée par la formule $Y_{2-x}S_3$.

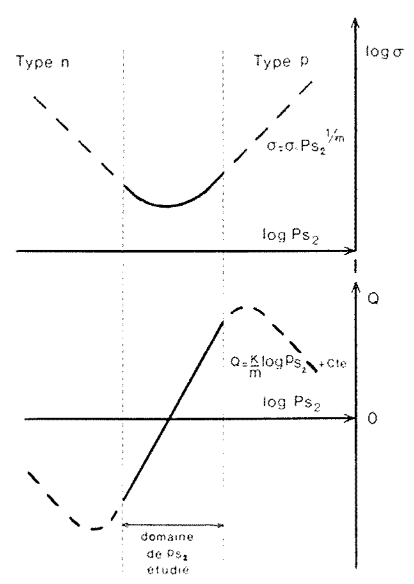


Fig. 3. — Évolution schématique des variations isothermes de la conductivité et du pouvoir thermo-électrique de Y_2S_3 : en fonction des températures décroissantes, le domaine de P_{S_2} se déplace vers la droite tandis que *m* varie de 4,3 à 2,8.

Nous n'avons pu déterminer la nature des défauts du sulfure de type *n* car son domaine de stabilité est trop peu étendu dans le domaine de température et de pression de soufre réalisé.

Les courbes de variations isothermes du pouvoir thermo-électrique (*fig.* 2) montrent qu'au minimum de la conductivité correspond un changement de signe de l'effet Seebeck (Q varie de − 1 000 à + 1 500 μV/°C suivant la pression de soufre).

Nous retrouvons la correspondance entre les lois de variations isothermes de la conductivité et du pouvoir thermo-électrique des composés non-stœchiométriques à conduction électronique dont l'exemple le plus classique est MnO ([12]). L'évolution des

propriétés électriques de Y_2S_3 en fonction de la température est représentée schématiquement sur la figure 3 : lorsque la température passe de 1 000 à 600°C, la zone de pressions de soufre étudiée, de largeur sensiblement constante, se déplace vers la droite tandis que le coefficient m varie de 4,3 à 2,8.

La non-stœchiométrie de $Y_{2-x}S_3$ suivie en thermobalance en fonction de T et de pS_2 est très faible et à la limite de la sensibilité de nos mesures. En prenant comme référence le sulfure rigoureusement stœchiométrique à 1 000°C correspondant à la transition $p-n$ ($pS_2 = 10^{-4,5}$) la plus grande variation de composition observée est obtenue dans H_2S ($pS_2 = 10^{-1,05}$) avec $x = 3 . 10^{-4}$ (composition $Y_{1,9997}S_3$). La variation de composition chimique du sulfure de conduction de type n est inappréciable par nos mesures en thermobalance.

(*) Séance du 3 avril 1978.

(1) M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 261, série C, 1965, p. 2109.
(2) J. FLAHAUT et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 242, série C, 1956, p. 1318.
(3) C. ADOLPHE, M. GUITTARD et P. LARUELLE, *Comptes rendus*, 258, série C, 1964, p. 4773.
(4) M. PICON, L. DOMANGE, J. FLAHAUT, M. GUITTARD et M. PATRIE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 221.
(5) J. FLAHAUT et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 243, série C, 1956, p. 1210.
(6) A. W. SLEIGHT et C. T. PREWITT, *Inorg. Chem.*, 7, 11, 1968, p. 2282.
(7) J. RASNEUR, C. CAUCHEMONT et F. MARION, *Rev. Int. Hautes Temper. et Réfract.*, 10, 1977, p. 267.
(8) J. RASNEUR et F. MARION, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 301.
(9) J. RASNEUR et F. MARION, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 333.
(10) J. RASNEUR, C. CAUCHEMONT et F. MARION, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 409.
(11) F. A. KROGER et H. J. VINK, *Solid State Physics*, par F. SEITZ et D. TURNBULL, Academic Press, New York, 3, 1956, p. 307.
(12) H. LE BRUSQ, J. J. ŒHLIG et F. MARION, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 965.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U.E.R., Sciences exactes et naturelles, 33, *rue Saint-Leu*, 80039 *Amiens.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de δ-lactones β-éthyléniques.*
Note (*) de **Jacques Grimaldi,** présentée par M. Henri Normant.

L'action de BF_3, $2H_2O$, en solution dans le méthanol, sur des acides β-alléniques, conduit à des δ-lactones β-éthyléniques.

β-allenic acids treated by methanolic solution of BF_3, $2H_2O$ *yield β-ethylenic δ-lactones.*

L'action de BF_3, $2H_2O$, en solution dans le méthanol, sur des acides β-alléniques possédant la structure **1**, ne conduit pas à des esters méthyliques ([1]), mais à des δ-lactones β-éthyléniques **2**. Ce résultat est prévisible si l'on admet que l'acide de Lewis BF_3 polarise une double liaison du système allénique ([2]), qui devient alors apte à subir une attaque nucléophile de la part d'un doublet de l'oxygène.

1 ⟶ ⟶ **2**

(R^1 et R^2 = groupements alkyle qui stabilisent la charge positive portée par le carbone terminal).

La participation d'un doublet libre de l'oxygène dans une réaction de cyclisation intramoléculaire a déjà été mise en évidence, en milieu acide ou en présence de sels mercuriques, notamment dans le cas d'alcools β-éthyléniques ([3]), d'alcools α-alléniques ([4]) et d'acides α-alléniques ([5]). On observe également une telle participation au cours de l'époxydation d'alcools α et β-alléniques ([6]).

Il faut noter que dans le cas des acides β-alléniques **1**, leur époxydation dans des conditions identiques à ([6]) n'a jusqu'à présent donné aucun résultat ([7]) et que, traités en milieu acide (H_2SO_4 à 2 % dans le méthanol), ils conduisent uniquement à l'ester méthylique correspondant ([7]).

Les acides β-alléniques **1** ont été obtenus par application de la réaction de Cannizzaro à des aldéhydes β-alléniques ([8]), ils ont été ensuite traités par BF_3, $2H_2O$ en milieu méthanolique ([1]). Les β-lactones δ-éthyléniques **2** suivantes ont été isolées avec un rendement presque quantitatif :

2 *a* : $R^1 = R^2 = CH_3$; **2** *b* : $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$;

2 *c* : $^{R^1}_{R^2}\!>C = \bigcirc C$

Ce sont des produits stables [seul **2** *a* est un solide cristallisé blanc F (°C) = 75], dont l'identification repose sur l'étude de leurs données spectroscopiques (infrarouge et RMN). En infrarouge, on note surtout la disparition de la bande d'absorption caractéristique d'un système allénique vers 1 970 cm^{-1} et la présence d'une forte absorption à 1 730 cm^{-1} [vibration $\nu_{C=O}$ d'une lactone à six chaînons ([9])].

Le tableau suivant résume les données de la RMN (les déplacements chimiques δ par rapport au TMS sont exprimés en parties par million, le solvant est CCl_4).

```
           (a)
       H        H
        \      /
  R¹     C=C       CH₃
   \    /   \     /
     C        C        (b)
   /   \    /   \
  R²    O-C        CH₃
          ||
          O
```

	H (a)	H (b)	H (c)
$R^1 = R^2 = CH_3$ (c) .... **2 a**	Système AB de 5,38 à 5,77 J = 10 Hz	Singulet à 1,30	Singulet à 1,45
$R^1 = CH_3$ (c)	Singulet à 5,68	Singulet à 1,30	Singulet à 1,43
$R^2 = CH_2$ (d) $- CH_3$ (e) .... **2 b**	[H (d) massif à 1,71 ; H (e) triplet à 0,90, J = 6,8 Hz]		
R¹, R² >C = (cyclohexane) C (c) .... **2 c**	Système AB de 5,39 à 5,78 J = 10 Hz	Singulet à 1,30	Massif à 1,69

Les intensités intégrées sont en accord avec la structure proposée.

L'action de BF_3, $2H_2O$ sur les acides β-alléniques **1** aisément accessibles constitue donc une méthode de synthèse efficace de δ-lactones β-éthyléniques. Son extension à d'autres composés alléniques est actuellement en cours.

(*) Séance du 2 mai 1978.

(¹) P. K. Kadaba, *Synthesis*, 6, 1971, p. 316.

(²) J. H. Lukas, A. P. Kouwenhowen et F. Baardman, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 14, 1975 p. 709.

(³) (*a*) R. Paul et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1944, p. 365; (*b*) H. B. Henbest et B. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 227.

(⁴) (*a*) R. Gelin, S. Gelin et M. Albrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 720; (*b*) *Ibid.*, 1972, p. 1946.

(⁵) (*a*) E. P. Kolher et W. J. Whitcher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1489; (*b*) G. Aksnes et P. Froyen, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 2347; (*c*) G. Kresze, W. Runge et E. Ruch, *Liebigs Ann. Chem.*, 1972, p. 112; (*d*) G. Kresze, L. Kloimstein et W. Runge, *Ibid.*, 1976, p. 64.

(⁶) (*a*) M. Bertrand, J. P. Dulcere, G. Gil, J. Grimaldi et P. Sylvestre-Panthet, *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 1507; (*b*) *Ibid.*, 1976, p. 3305.

(⁷) J. Grimaldi, Travaux personnels.

(⁸) R. S. Bly et S. U. Koock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3292.

(⁹) P. Lazlo et P. J. Stang, *Spectroscopie Organique*, Hermann, Paris, 1972, p. 286.

Laboratoire de Chimie organique de synthèse,
Université de Provence, rue Henri-Poincaré, 13397 *Marseille Cedex* 4.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la RMN* ^{13}C *d'α-glycols bisecondaires biéthyléniques.* Note (*) de **Habibollah Danechpajouh,** présentée par M. Henri Normant.

Une possibilité d'attribution de configuration relative à des diastéréoisomères d'α-glycols biéthyléniques est proposée à partir de l'étude des spectres ^{13}C de quatre de ces glycols. Cette méthode pourrait permettre cette attribution lorsque les différences de déplacements chimiques dans les spectres ^{1}H sont insuffisants ou que le spectre ^{1}H est trop complexe.

The study of four biethylenic α-diols indicates the possibility of attributing the relative configuration of each diastereoisomer. This method could be useful when the ^{1}H *spectra are too complicated or show too small a difference between the chemical shifts.*

La littérature récente présente quelques exemples intéressants de synthèses d'α-glycols biéthyléniques. Ces synthèses conduisent généralement à un mélange de diastéréoisomères. Or l'étude des spectres RMN ^{1}H ne permet pas toujours la détermination de leur configuration relative ([1]). De même l'utilisation de chélates de terres rares est rendue complexe par la présence de deux groupes fonctionnels.

TABLEAU I

Déplacements chimiques en Hertz (60 MHz)

```
  1      2      3     4    5    6    7    8    9    10     11     12
CH3 - CH2 - CH2 - CH = CH - CH - CH - CH = CH - CH2 - CH2 - CH3
                              |    |
                              O    O
                               \  /
                                C
                               /  \
                            CH3    CH3
                             13     14
```

	$H_{1,12}$	$H_{2,11}$	$H_{3,10}$	$H_{4,5,9,8}$	$H_{6,7}$	H_{13}	H_{14}
cis	55	65-100	126	300-360	266	86	78
trans	55	65-100	126	300-360	234	80	

Nous avons pensé que les spectres de ^{13}C pouvaient permettre, grâce à la gamme étendue des déplacements chimiques, une détermination plus facile des configurations. Comme il n'existe que peu de renseignements sur les spectres ^{13}C d'α-glycols ([2]), nous rapportons ci-dessous les résultats d'une première étude effectuée sur quatre α-glycols biéthyléniques symétriques.

Les configurations relatives des diastéréoisomères ont été déterminées par l'étude des spectres RMN ^{1}H de leurs dioxolannes selon ([3]). Nous donnons (tableau I), pour exemple, les valeurs obtenues pour le dioxolanne du dodécadiène-4.8 diol-6.7, produit nouveau synthétisé par hydrodimérisation de l'hexène-2 al (E) par le zinc et l'acide acétique [([4]), ([5])].

L'obtention d'un signal unique à 80 Hz pour les protons H_{13} et H_{14} permet d'assigner la configuration *trans* à l'isomère qui présente ces caractéristiques et donc la configuration d, l au diastéréoisomère correspondant du glycol obtenu par régénération du dioxolanne.

TABLEAU II

Déplacements chimiques en parties par million/TMS

$$\left(R-\underset{\beta}{CH}=\underset{\alpha}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}- \right)_2$$

	R	R'	CH–OH méso	CH–OH dl	CH–OH Δδ	C^{α} méso	C^{α} dl	C^{α} Δδ	C^{β} méso	C^{β} dl	C^{β} Δδ
1................	H	H	75,6	75,9	−0,3	136,2	136,9	−0,7	117,3	117,3	0
2................	CH_3	H	75,7	75,9	−0,2	129,4	130,1	−0,7	129,2	128,9	+0,3
3................	C_3H_7	H	75,8	76,2	−0,4	128,4	129,2	−0,8	134,1	134	+0,1
4................	H	CH_3	76,6	76,6	0	144,3	144,2	+0,1	114,2	113,5	+0,7

L'étude des spectres de RMN ^{13}C de ces dioxolannes est en cours. Le tableau II résume les résultats concernant les glycols.

Les spectres RMN ^{13}C sont ceux des isomères purs isolés après séparation et régénération de leurs dioxolannes. Ils ont été effectués sur des solutions 1 M dans $CDCl_3$. Les attributions ont été faites par analyse des spectres totalement découplés et hors résonance, par utilisation des règles classiques d'additivité et, le cas échéant, par irradiation sélective [(6), (7)].

L'analyse de ce tableau montre des différences significatives du déplacement chimique des carbones quand on compare les isomères méso et dl (composés 1 à 3), le déplacement des carbones hydroxylés fournissant à lui seul un bon critère d'identification. Lorsque le glycol est substitué en α (composé 4), la différenciation disparaît au niveau du carbone méso, les interactions stériques dues à l'introduction du substituant venant s'additionner ou se soustraire aux autres effets.

Ces premiers résultats encourageants ont été obtenus avec un nombre d'échantillons trop restreint pour qu'actuellement une exploitation quantitative soit effectuée et fournisse des règles sûres d'attribution de configuration de glycols méso ou dl à l'aide de la RMN ^{13}C. L'étude d'autres exemples est en cours.

(*) Séance du 8 mai 1978.

(1) G. DANA, J. CHUCHE et R. MONOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3308.
(2) C. KONNO et H. HIKINS, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 325.
(3) J. CHUCHE, G. DANA et M. R. MONOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3300.
(4) C. GLACET et J. WIEMANN, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1736.
(5) H. DANECHPAJOUH, *Thèse d'État*, Paris, 1966.
(6) D. E. DORMAN, M. JAUTELAT et J. D. ROBERTS, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2757.
(7) *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, G. C. LEVY et G. L. NELSON, éd., Wiley-Interscience, 1972.

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Téhéran, Iran.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence de fortes interactions orientées et à courte distance entre alcanes normaux et molécules cholestéryliques par diffusion Rayleigh dépolarisée (D.R.D.).* Note (*) de **Claude Clément** et **Jean-Claude Goulin,** transmise par M. Adolphe Pacault.

On met en évidence l'existence de corrélations d'orientation moléculaires entre cycles cholestéryliques et alcanes normaux; les molécules ont tendance à se placer parallèlement les unes aux autres. Cette tendance est nettement plus importante que dans d'autres séries étudiées jusqu'ici (benzène-alcanes normaux, benzènes substitués-alcanes normaux, alcanoates de méthyle-alcanes normaux, alcanoates de cholestéryle-alcanes normaux).

Existence of molecular orientational correlation between normal alkanes and cholesterylic type molecules is shown. Molecules tend to be parallel to each other. These correlations are very strong in comparison with others of the same type.

Nous avons mis en évidence l'existence d'interactions orientées à courtes distances, attribuées aux forces de Van Der Waals, ou corrélations d'orientation moléculaire C.O.M. entre alcanes normaux ([1]), alcanes substitués ([2]), alcanes normaux et benzène ([3]), alcanes normaux et benzène substitués ([3]), etc.

Ces C.O.M. sont déduites de l'écart entre l'anisotropie optique moléculaire d'un composé donné dans un solvant quasi isotrope et l'anisotropie optique du même composé soit à l'état liquide pur, soit dans un solvant anisotrope dont les molécules sont susceptibles de se corréler entre elles ou avec les molécules de soluté.

A l'aide de la théorie moléculaire des mélanges développée par Kielich ([4]) que nous avons adaptée aux solutions binaires (ou ternaires), nous avons pu interpréter ces écarts grâce au paramètre de corrélations d'orientation binaire J^A caractéristique des C.O.M.

Nous avons défini les deux paramètres suivants :

$$\text{C.O.M. 2,2 (soluté-soluté),}\quad J^{A}_{2,2}=\frac{\gamma^{2\oplus}_{22}-\gamma^{2\infty}_{20}}{\gamma^{2\infty}_{20}},$$

$$\text{C.O.M. 2,1 (soluté-solvant),}\quad J^{A\infty}_{2,1}=\frac{\gamma^{2\infty}_{21}-\gamma^{2\infty}_{20}+\gamma^{2\oplus}_{11}-\gamma^{2\infty}_{10}}{2\gamma^{\infty}_{1,0}\gamma^{\infty}_{2,0}}.$$

Dans ces expressions :

$\gamma^{2\oplus}_{i_i}$ est l'anisotropie optique moléculaire du composé i à l'état liquide pur;

$\gamma^{2\infty}_{i_0}$ est l'anisotropie optique moléculaire du soluté i en solution infiniment diluée dans le solvant quasi isotrope 0 (donc sans C.O.M.);

$\gamma^{2\infty}_{i_1}$ est l'anitropie optique moléculaire du soluté i en solution infiniment diluée dans le solvant anisotrope 1 (donc avec C.O.M. *i*. 1.) ([5]).

L'ensemble de ces résultats figure dans le tableau I.

Comme nous le voyons sur cet ensemble de résultats la majorité des valeurs de J^A se situent à l'intérieur d'un domaine compris entre 0 et 50 %.

REMARQUES. — 1° Chaque valeur J^A dépend de la nature du composé ou du partenaire moléculaire en présence de la molécule considérée. C'est donc un domaine de variation que nous donnons ici en résumé. On trouvera les résultats complets dans les publications correspondantes (*voir* réf.).

TABLEAU I

Paramètres J^A de corrélations binaires d'orientation

Composés	Domaine J^A_{22} (%)	(Réf.)	Composés	Domaine J^A_{21} (%)	(Réf.)
C.O.M. 2,2			*C.O.M.* 2,1		
Alcanes normaux	13 à 91	1	Benzènes alcanes normaux..	0 à 37 (*)	3
Chloro-1 alcanes	7 à 54	2	Benzènes substitués alc. normaux	0 à 50 (*)	3
Bromo-1 alcanes	7 à 54	2	Laurate de méthyle alcanes normaux	40 à 60	5
Fluoro-1 alcanes	0 à 25	2	Alcanoates de cholesteryle hexadécane	30 à 50	5
Alcanoates de méthyle...	5 à 51	5			
Benzènes substitués......	0 à 50 (*)	3			

2° Les composés suivis du signe (*) ont des domaines de J^A dont on ne donne ici que la valeur absolue. Certaines de ces valeurs sont négatives ce qui correspond à une tendance à la perpendicularité entre les axes de symétrie moléculaire. S'il s'agit d'une C.O.M. entre molécules de benzène, cela signifie que les molécules de benzène ont tendance à être perpendiculaires entre elles [1], diatropisme de Prins [6]. S'il s'agit d'une C.O.M. entre molécule de benzène et d'alcane normal cela signifie que leurs axes ayant tendance à être perpendiculaires, ces molécules ont tendance à être parallèles : paratropisme de Prins [7].

Ces résultats ont été complétés par l'étude du cycle perhydropentanophénanthrénique dans quelques alcanes normaux. On sait, en effet, le rôle important joué par le cholestérol dans les membranes biologiques tant du point de vue structural que du point de vue de la régulation de la fluidité des zones lipidiques membranaires [8]. Sans que le problème soit totalement élucidé, il semble actuellement qu'on puisse admettre une compétition entre les interactions phospholipide-phospholipide et phospholipide-cholestérol au sein de la membrane.

Nous avons dans un premier temps schématisé le phospholipide par un alcane normal, sans tête polaire par conséquent. Le rôle de cette dernière n'est sûrement pas négligeable, mais il est intéressant de voir la contribution des interactions orientées de Van Der Waals qui conduisent à l'existence d'un ordre orientationnel à courte distance dont la partie hydrophobe de la molécule serait seule responsable.

Dans le tableau II, figurent les anisotropies optiques moléculaires obtenues par D.R.D. ($\lambda = 5\,460$ Å T = 298 K i_0 référence = $18{,}3 \,.\, 10^{-8}$ cm^{-1}) et les valeurs correspondantes de $J^A_{2,1}$ % cycles-alcanes normaux (n_c nombre d'atomes de carbone de la chaîne).

Comme on peut le constater, le domaine de variation de $J^A_{2,1}$ pour des solvants allant de l'octane (8) à l'hexadécane normal (16) est beaucoup plus vaste que les domaines analogues précédents (tableau I). Ce type de composé est donc susceptible de donner des C.O.M. bien plus importantes que les précédentes. Les valeurs positives de $J^A_{2,1}$ indiquent une tendance au parallélisme des molécules en présence.

Par ailleurs, parmi les composés étudiés le cholestérol lui-même (souligné dans le tableau) conduit à la plus forte valeur de J^A. Rappelons à ce sujet que le nitrobenzène, bien connu pour une « association » due au dipôle permanent est caractérisé par une valeur de J^A du même ordre de grandeur [3]. Le cholestérol est donc susceptible de se corréler très fortement avec les alcanes normaux.

TABLEAU II

Anisotropies optiques moléculaires
et paramètres orientationnels des composés cholestéryliques

Composés Cholestéryliques	$\gamma_{20}^{2\infty}$	Alcanes normaux $J^{A}_{2,1}$ ([illegible]) — η_c : 8	10	12	14	16
5 α androstane	24,5	114	112	103	104	–
5 α cholestane	83,0	22	43	71	86	–
5 α cholestane 3β-ol	89,3	14	–	74	99	78
5 α cholestane 3-one	59,3	71	73	107	–	133
5 cholestène 3β-ol	124,9	91	144 (C_{11})		172	222
5 cholestène 3-one	102,8	71	77	–	113	107
5 cholestène 3β-Cl	110,7	60	66	–	160	189
Vitamine D3	292,5	12	24	43	–	72

La vitamine D3 ou chocalciférol a un squelette carboné analogue à celui du cholestérol. Il en diffère essentiellement par « l'ouverture » du cycle B cholestérylique liée à l'absence de la liaison carbone 9-10; cela lui confère une certaine flexibilité, d'où une richesse conformationnelle plus grande que l'on sait défavorable aux C.O.M. Les valeurs correspondantes de J^A y sont bien plus faibles que dans le cholestérol ce qui montre bien que les C.O.M. sont favorisées par la rigidification du cycle.

Ces résultats font partie d'une étude d'ensemble des dérivés cholestéryliques [(6), (9)].

(*) Séance du 3 avril 1978.

(1) P. BOTHOREL, C. SUCH et C. CLÉMENT, *J. Chim. Phys.*, 10, 1972, p. 1453.
(2) N. THOAI et C. CLÉMENT (sous presse).
(3) C. CLÉMENT, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(4) S. KIELICH, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 4090; *J. Phys.*, 29, 1968, p. 619; *Chem. Phys. Letters*, 10, 1971, p. 516.
(5) Les relations sont définies dans l'approximation de molécules de type Langevin, à symétrie de révolution.
(6) D. LACARRERE, *Thèse, Spécialité* n° 1335, Bordeaux, 1977.
(7) A. J. PRINS et W. PRINS, *Physica*, 8, 1957, p. 1209.
(8) A. G. LEE, *Biochimica Biophysica Acta*, 472, 1977, p. 285.
(9) J. C. GOULIN, *Thèse Docteur Ingénieur*, n° 200, Bordeaux, 1974.

Centre de Recherche Paul-Pascal, Domaine universitaire, 33405 *Talence*.

CATALYSE. — *Propriétés physico-chimiques des précurseurs et du métal supporté, au cours de la préparation de catalyseurs* Ir/γ-Al_2O_3. Note (*) de **Monique Bureau-Tardy, Erik Peder Pedersen** et **Gérald Djéga-Mariadassou,** présentée par M. Paul Laffitte.

La méthode d'imprégnation est comparée à la méthode d'échange ionique. La forte normalité en HCl des solutions iridiques fraîchement préparées stabilise la valence IV du métal lors de l'imprégnation. Dans le cas de l'échange, une forte interaction solution-support réduit Ir (IV) en Ir (III). La réduction à basse température du complexe d'iridium (III) est alors incomplète.

Anion-exchange method is compared to the impregnation one for the preparation of catalysts. The Ir (IV) *oxidation state is stabilized during impregnation, and the reduction of solid precursors leads to a metal surface area of about* 290 $m^2.(g\ metal)^{-1}$ *for low weight metal loading. During anion-exchange preparations a strong metal complex-support interaction takes place with a subsequent reduction of* Ir (IV) *to* Ir (III). *Smaller metal surface areas are obtained after reduction.*

INTRODUCTION. — L'activité catalytique d'un métal peut être reliée, dans certains cas de réactions, à la disposition géométrique des atomes métalliques superficiels ou aux propriétés électroniques de ces derniers. Ces deux facteurs, structural et électronique, se retrouvent intimement associés dans l'interprétation de la « structure métallique » donnée par Boudart ([1]). Nous avons cherché à modifier la « structure » du site métallique en utilisant la méthode de l'échange ionique qui devrait permettre de conserver une très bonne dispersion [([2]), ([3]), ([4])].

Nous avons défini les conditions de préparation optimales et mis en lumière les différences physico-chimiques entre les solutions, les précurseurs solides non réduits et le métal supporté, lorsqu'on opère par imprégnation ou par échange anionique.

I. MATIÈRES PREMIÈRES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES. — Les précurseurs utilisés pour la préparation des catalyseurs sont :

— l'acide hexachloro-iridique (CMP), en milieu HCl 2 N, dont la concentration élevée en HCl permet de stabiliser le degré d'oxydation IV du métal;

— l'hexachloro-iridate d'ammonium $(NH_4)_2IrCl_6$ en solution aqueuse. Le support est une alumine SCM 250 (Rhône-Poulenc), de type γ, caractérisée par une surface spécifique de 250 $m^2.g^{-1}$ et un volume poreux total de 0,67 $cm^3.g^{-1}$. Sa capacité d'échange anionique a été évaluée à 0,6 $méq.g^{-1}$.

Le protocole expérimental suivi lors des échanges consiste à mettre en contact, à température ambiante pendant 76 h, 2 g de support et 20 cm^3 de solution acide de H_2IrCl_6 fraîchement préparée. Après lavage à l'eau, la phase solide est séchée à l'air pendant 40 h à température ambiante, puis à 493 K pendant 2 h. Les précurseurs solides ainsi obtenus sont réduits dans un courant d'hydrogène à 473 K, pendant 1 h, puis à 573 K pendant le même temps.

Certaines réductions ont été réalisées en régime statique dans une cellule pour spectroscopie ultraviolette-visible, afin de suivre l'évolution des complexes superficiels, au cours d'une élévation progressive de la température.

Les catalyseurs imprégnés sont préparés par ajout de solutions dont le volume est ajusté pour égaler le volume poreux du support.

Le métal est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique.

La spectroscopie ultraviolette-visible a permis de caractériser l'état chimique de l'iridium en solution ou déposé sur les solides.

Les surfaces métalliques ont été déterminées par chimisorption d'hydrogène à 473 K et l'examen des échantillons par microscopie électronique a été réalisé sur un appareil « JEM 120 », par transmission.

II. RÉSULTATS. — 1. *Taux d'échange et pourcentages métalliques massiques obtenus.* — Le tableau I rapporte les résultats des dosages au cours des différentes étapes de la préparation. Le taux d'iridium fixé croît avec la concentration en iridium de la solution initiale et dans les conditions choisies, la saturation en métal n'est pas atteinte. Notons que le lavage à l'eau entraîne une partie du métal.

TABLEAU I

Principaux dosages effectués au cours des préparations et paramètres caractéristiques des catalyseurs $Ir/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

Catalyseur	Pour-cent massique (Ir)	Concentration (Ir) solution initiale (g/l)	Concentration (Ir) solution finale (g/l)	Eau lavage (Ir) (g/l)	S_M m^2.(g catalyseur)$^{-1}$	S_M m^2.(g métal)$^{-1}$	D (*)	$\bar{d}_{nm} = \frac{5.10^3}{\rho . S_M}$
N 17	4,0	22,20	19,0	0,68	8,2	205	0,75	1,1
N 18	2,28	12,40	10,50	0,30	6,3	276	0,98	0,8
N 19	1,67	6,16	5,0	0,19	4,2	252	0,93	0,9
N 11	1,80	–	–	–	5,2	289	≃ 1	≃0,8

Catalyseurs N 17, N 18, N 19 : méthode d'échange.

(*) dispersion, calculée comme le rapport entre le nombre d'atomes métalliques superficiels et le nombre total d'atomes d'iridium.

$\bar{d}_{nm}$, taille moyenne des particules, en nanomètres, avec $\rho = 22,421$ g.cm^{-3}, S_M : surface métallique.

Dans le cas des échantillons imprégnés, le catalyseur N 11 possède un pourcentage massique de 1,80 % voisin de celui du N 19.

2. *Caractérisation par spectroscopie ultraviolette-visible des précurseurs* (fig.). — D'après la position des bandes et les valeurs de ε (tableau II), l'iridium n'est présent, dans les solutions initiales, que sous forme d'ion $IrCl_6^{2-}$ [(5), (6), (7)]. Ces solutions s'avèrent instables à moins d'assurer des concentrations élevées en HCl (≧ 1 N) et en métal et de conserver les fioles à l'abri de la lumière et de la chaleur.

TABLEAU II

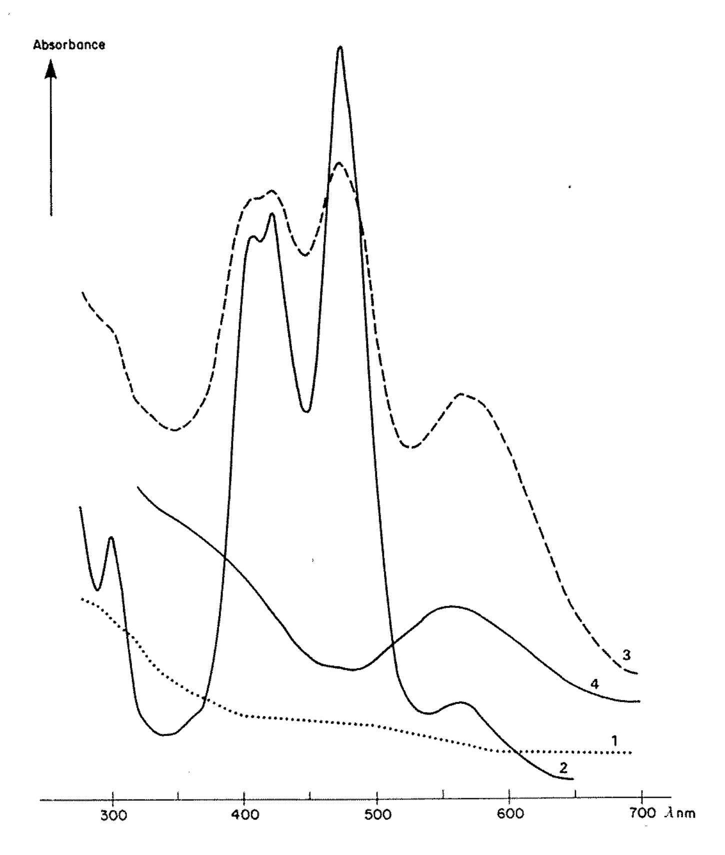
Caractéristiques spectrales de l'ion $IrCl_6^{2-}$

λ_{nm}	ε mol^{-1}.l.cm^{-1}
575	ε_1 = 400 ± 30
488	ε_2 = 4 000 ± 50
435	ε_3 = 3 000 ± 50
418	ε_4 = 2 900 ± 50
300	ε_5 = 1 150 ± 50

On retrouve les bandes d'absorption caractéristiques de $IrCl_6^{2-}$, indiquant l'absence d'interaction avec le support, pour les précurseurs non réduits préparés par imprégnation.

Dans le cas des précurseurs non réduits préparés par échange, il y a réduction partielle de Ir (IV) en Ir (III) et simultanément aquation possible du complexe superficiel [(8), (9), (10)].

3. *Caractérisation des catalyseurs réduits.* — (*a*) Après réduction par l'hydrogène à 573 K, les catalyseurs Ir/γ-Al_2O_3 ne présentent plus aucune bande d'absorption dans le domaine spectral considéré, quel que soit le mode de préparation. Un traitement réalisé en cellule montre que la réduction est presque achevée dès la température ambiante.



Spectres d'absorption des précurseurs. 1. γ-Al_2O_3 SCM 250; 2. H_2IrCl_6 en solution HCl 2 N; 3. Ir/γ-Al_2O_3 imprégné, non réduit (1,8 % Ir); 4. Ir/γ-Al_2O_3 échangé non réduit (1,67 % Ir).

(*b*) Surfaces métalliques et dispersions. Les échantillons imprégnés à faible pourcentage sont facilement réductibles. Or, il avait été observé, dans le cas de catalyseurs à *forte teneur métallique* et imprégnés à partir d'une solution *aqueuse* d'iridium [([11]), ([12])], que Ir (III) alors déposé sur une alumine η n'était pas totalement réduit par un traitement sous courant d'hydrogène à 673 K. Par rapport aux résultats déjà publiés, une augmentation très sensible de la surface métallique (289 $m^2.g^{-1}$ pour N 11) est obtenue.

Dans le cas des échantillons échangés, on obtient de même des surfaces métalliques élevées [entre 200 et 275 $m^2.(g\ \text{métal})^{-1}$, tableau I]. Les dispersions correspondantes restent cependant inférieures à 1, alors que pour l'échantillon N 11 on atteint pratiquement l'unité. Ce résultat est surprenant *a priori;* un frittage du métal sur les catalyseurs N 17, N 18 et N 19 étant exclu lors des réductions effectuées à des températures peu élevées, on peut envisager

que le degré d'oxydation de l'iridium et la nature du complexe dans lequel il est engagé, limitent aussi le taux de réduction. La faible teneur de métal non réduit ne serait alors plus détectable par spectroscopie ultraviolette-visible.

Comme on pouvait s'y attendre, la nature de la solution initiale et le mode de dépôt du métal jouent donc un rôle primordial sur la nature du complexe métallique initial et sur son mode de réduction. L'étude de l'activité de ces catalyseurs dans des réactions sensibles à la structure, ou pouvant provoquer des phénomènes de reconstruction superficielle, est en cours.

(*) Séance du 24 avril 1978.

(1) M. Boudart, *Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis* (*The Chemical Society*, 1, 1977, p. 1).

(2) H. A. Benesi, R. H. Curtis et M. P. Studer, *J. Catal.*, 10, 1968, p. 328.

(3) E. Echigoya, I. Furuoya et K. Morikawa, *Kogyo Kayaku Zasshi*, 71, 1968, p. 1768.

(4) J. P. Brunelle et A. Sugier, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1545.

(5) C. K. Jörgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, 1962.

(6) J. C. Chang et C. S. Garner, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 209.

(7) R. K. Broszkiewicz, *J.C.S. Dalton*, 1973, p. 1799.

(8) C. K. Jörgensen, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 500.

(9) I. A. Poulsen et C. S. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2032.

(10) C. K. Jörgensen, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 151.

(11) C. Leclere, J. P. Contour et G. Pannetier, *Ann. Chim.*, 9, 1974, p. 221.

(12) J. Escard, C. Leclère et J. P. Contour, *J. Catal.*, 29, 1973, p. 31.

Université Pierre-et-Marie-Curie,
Laboratoire de Cinétique chimique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75230 Paris Cedex 05.

CATALYSE. — *Oxydation sélective du propylène en acroléine sur un catalyseur oxyde mixte d'uranium et d'antimoine de rapport* U/Sb = 1/3. Note (*) de **René Delobel, Hervé Baussart, Michel Le Bras** et **Jean-Marie Leroy,** présentée par M. Gaston Charlot.

Sous une pression partielle élevée en propylène, la sélectivité du catalyseur est proche de 95 % à 307°C. A température plus importante, l'acroléine devient un intermédiaire de la filiation propylène-gaz carbonique. Les différents phénomènes expérimentaux sont interprétés à l'aide d'un mécanisme réactionnel de type redox mettant en évidence la faible mobilité des oxygènes du réseau.

Good selectivity for propene oxidation to acrolein (95% at 307°C) is reached over the U-Sb-O catalyst under high partial pressure of propene. At higher temperature, acrolein is ultimately converted to carbon dioxide. A reduction-oxidation mechanism explains the results. It also leads to the conclusion that the mobility of the lattice oxygen is low.

L'intérêt économique de la transformation du propylène en acroléine justifie les nombreuses recherches d'optimalisation du catalyseur. Des travaux antérieurs [(1), (2)] ont notamment porté sur les oxydes d'uranium et d'antimoine de rapport U/Sb = 1/4,6 et 1/4, le catalyseur de rapport U/Sb = 1/3 fait l'objet de cette Note.

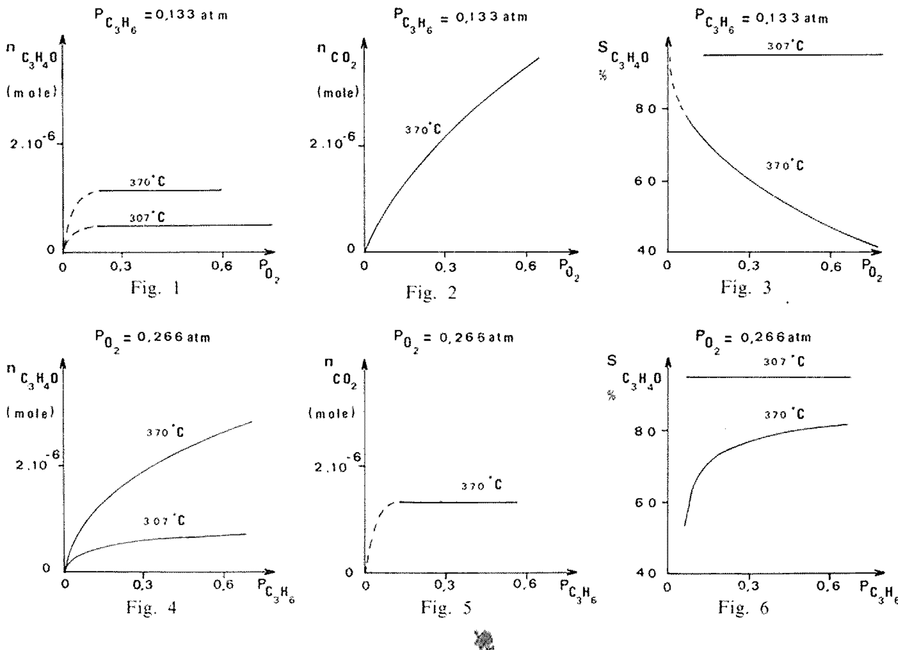


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 4 Fig. 5 Fig. 6

La préparation du catalyseur débute par une solubilisation du mélange $UO_2(CH_3COO)_2$, $2H_2O - 1{,}5Sb_2O_3$ dans l'acide chlorhydrique 12 N. Le précipité, obtenu par action de l'ammoniaque 15 N sur la solution, puis lavé, séché et calciné à 780°C, présente le spectre X attribué à USb_3O_{10} par Grasselli (3) et une aire spécifique de 9 m²/g.

Les tests catalytiques sont réalisés au microréacteur pulsé chromatographique; nos conditions opératoires ont été précisées dans une précédente Note (4). Les essais ont porté sur les performances en acroléine et en gaz carbonique, les conversions en CO_2 sont corrigées en tenant compte de la formation de produits en C_2, principalement l'acétaldéhyde.

Dans une première série d'expériences, on fait varier entre 0,0633 et 0,866 atm. la pression partielle d'oxygène, celle du propylène est maintenue constante à 0,133 atm. Les courbes des figures 1 et 2 permettent de suivre à 307 et 370°C l'évolution, en fonction de P_{O_2}, des performances exprimées en moles de produit formé lors d'une injection en régime stationnaire [4]. A 307°C, la quantité de gaz carbonique associée à la réaction directe : composés en $C_3 \rightarrow CO_2$ est nulle. La sélectivité en acroléine est portée en fonction des paramètres température et pression partielle d'oxygène sur la figure 3.

Dans la seconde série d'expériences, la pression partielle du propylène évolue de 0,0633 atm. à 0,67 atm. et celle de l'oxygène est maintenue constante à 0,26 atm. Les figures 4, 5 et 6 représentent respectivement les performances en acroléine, les performances en gaz carbonique et la sélectivité en acroléine. Comme lors de la première étude, les quantités corrigées de CO_2 formées à 307°C demeurent quasiment nulles quelles que soient les conditions de travail. Les figures 3 et 6 permettent de distinguer nettement deux types de comportements du catalyseur. A 307°C la sélectivité proche de 95 % demeure indépendante des pressions partielles des réactifs. Par contre, à 370°C, la formation d'acroléine est favorisée par les pressions partielles en propylène élevées.

TABLEAU I

Ordre apparent par rapport à	Température (°C)			
	307 Conversion en C_3H_4O	307 Conversion en CO_2	370 Conversion en C_3H_4O	370 Conversion en CO_2
O_2	0	–	0	0,46
C_3H_6	0,29	–	0,53	0

Les données cinétiques obtenues à l'aide du microréacteur pulsé chromatographique doivent être considérées comme qualitatives en raison des limites de la technique. Néanmoins, elles apportent des renseignements dans la recherche du mécanisme réactionnel. Le tableau I rassemble les valeurs des ordres apparents par rapport aux réactifs.

L'ordre apparent nul par rapport à l'oxygène dans la production d'acroléine laisse supposer que l'interaction C_3H_6-catalyseur impose la vitesse, un examen précis de cette étape s'avère indispensable.

Les performances sont très différentes sous l'action de C_3H_6 seul ou du mélange réactionnel, tant vis-à-vis de la formation de C_3H_4O que de celle de CO_2 (tableau II). Un mécanisme redox semblerait en désaccord avec ces résultats.

TABLEAU II

Réactif injecté	Température (°C)	Conversion en C_3H_4O (10^{-6} mole)		Conversion en CO_2 (10^{-6} mole)	
		i.	s.	i.	s.
$He.O_2.C_3H_6$ (1 : 1,33 : 2,66)	307	2,46	0,55	1,61	0,02
C_3H_6	307	0,128	0,005	0,250	0
$He.O_2.C_3H_6$ (1 : 1,33 : 2,66)	370	3,36	2,48	4,33	1,309
C_3H_6	370	0,30	0,055	0,840	0

i., performance à la première injection; s., performance à l'état stationnaire.

Toutefois, si l'on admet une faible mobilité de l'oxygène du réseau, il est normal que la concentration en oxygène actif diminue sous l'action du propylène et que les performances décroissent. Dans cette hypothèse et suivant les résultats de l'interaction C_3H_6-catalyseur, les quantités disponibles d'oxygène du réseau sont faibles : 7,2 % d'une monocouche compacte d'ions O^{2-} à 307°C et 25,2 % à 370°C.

De plus, un catalyseur réduit serait inactif et seul l'oxygène gazeux serait susceptible de régénérer les sites actifs. Nous avons étudié l'action du mélange réactionnel sur un tel catalyseur (β) et sur un catalyseur réduit puis traité sous oxygène (γ). En fonction du nombre d'injections, les performances et les sélectivités de ces échantillons sont comparées à celles du catalyseur neuf (α) sur les figures 7 à 12.

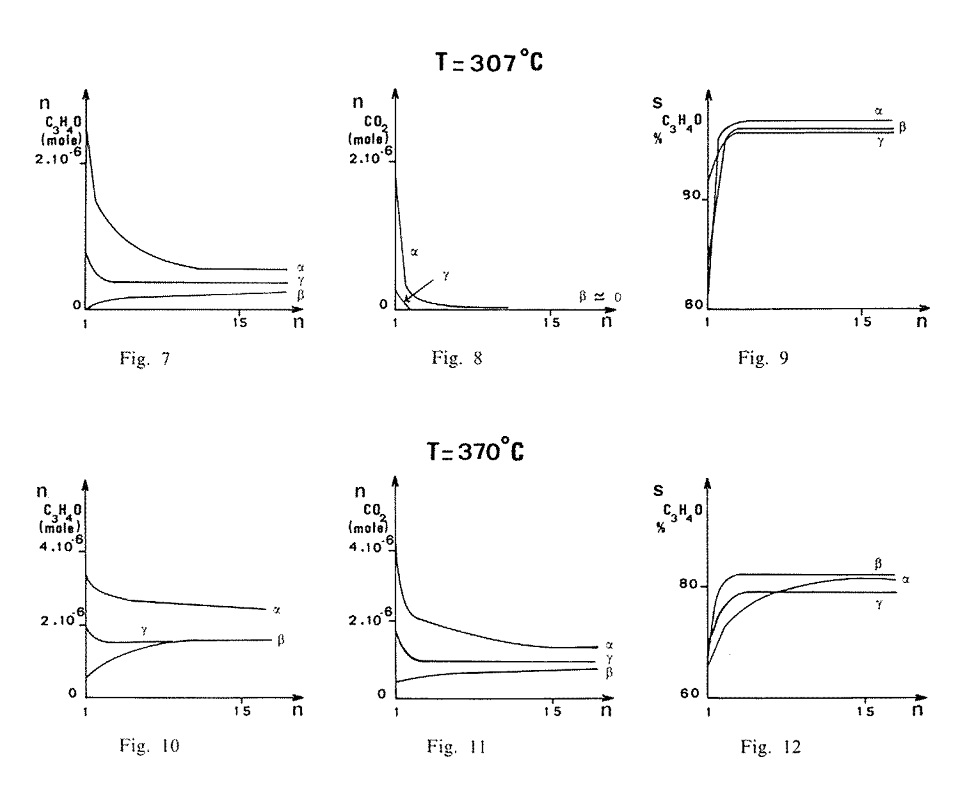


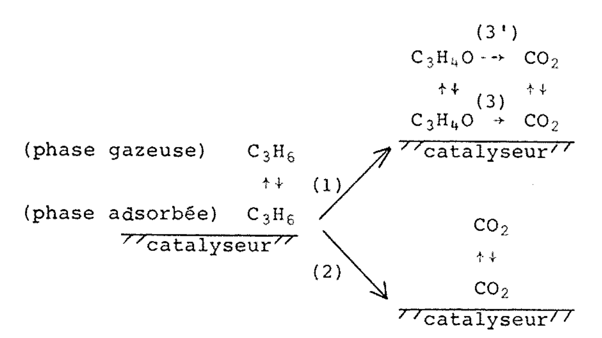
Fig. 7 Fig. 8 Fig. 9

Fig. 10 Fig. 11 Fig. 12

Lorsque le mélange réactionnel est mis en présence du catalyseur réduit, à 307 comme à 370°C, les performances pour la conversion de C_3H_6 en C_3H_4O croissent d'une injection à la suivante (courbe β). La réoxydation des sites catalytiques par le mélange réactionnel est de ce fait démontrée. Les faibles sélectivités du catalyseur réduit, relevées initialement à 307 et à 370°C (*fig.* 9 et 12), sont à relier à une faible quantité disponible d'oxygène du réseau. La comparaison des comportements des trois types de catalyseurs à 307 et 370°C montre qu'un mécanisme faisant intervenir les cinétiques d'oxydation et de désorption des produits à la surface de l'oxyde ([5]) est à envisager. En particulier à la température de 370°C, la formation du gaz carbonique est liée d'une manière prépondérante à la dégradation de l'acroléine.

En conclusion, l'oxydation du propylène sur un catalyseur à base d'oxyde d'uranium et d'antimoine dans le rapport U/Sb = 1/3 s'effectue :

— selon le schéma simplifié :



A 307°C, la réaction 1 est pratiquement unique, à 370°C les voies 3 et 3′ sont prépondérantes pour la conversion en CO_2;

— selon un mécanisme de type redox, mettant en évidence une faible mobilité des ions O^{2-} du réseau.

(*) Séance du 28 mars 1978.

(1) R. K. Grasselli et D. D. Suresh, *J. Catal.*, 25 (2), 1972, p. 273-291.

(2) P. Pendleton et D. Taylor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 72 (4), 1976, p. 1114-1116.

(3) R. K. Grasselli, D. D. Suresh et DK. Knox, *J. Catal.*, 18 (3), 1970, p. 356-358.

(4) R. Delobel, H. Baussart, M. Le Bras et J. M. Leroy, *Comptes rendus*, série C, 286 (7), 1978, p. 213-216.

(5) M. AL. P. Boutry, R. Montarnal et G. Thomas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2783-2789.

Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Solides,
E.N.S.C.L., B.P. n° 40, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

THERMOCHIMIE. — *Changements de phase dans le perchlorate de baryum anhydre.* Note (*) de **Josette Gazet, Gilbert Lachenal** et **Jean Gauthier,** présentée par M. Georges Champetier.

Le perchlorate de baryum anhydre subit deux changements de phase cristalline, à 284 et 350°C, respectivement. Si la deuxième transformation est réversible (avec une faible hystérésis au refroidissement), la première nécessite, pour être complète par abaissement de température, un maintien assez long bien au-dessous de la température observée à l'échauffement pour la transformation directe.

Anhydrous barium perchlorate undergoes two crystal phase transitions, at 284 and 350°C, respectively. While the second is reversible (with some hysteresis during cooling), the first one requires to be achieved that the substance be maintained far below the temperature observed during warming for direct transition.

Le perchlorate de baryum a été préparé par action de l'acide perchlorique pur sur du carbonate de baryum précipité pur. A cause de sa très grande solubilité, ce sel est difficile à purifier par cristallisation fractionnée. Par évaporation d'une solution, on obtient une liqueur concentrée qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux, essorés sur verre fritté et conservés à l'abri de l'air. Diverses préparations, à partir de matières premières d'origines différentes, ont conduit aux mêmes résultats.

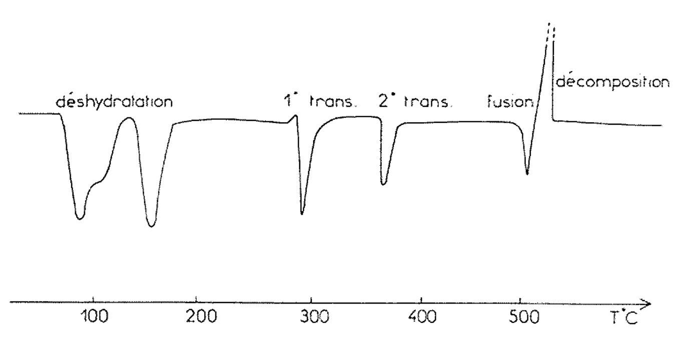


Fig. 1. — Analyse thermique différentielle effectuée sur le perchlorate de baryum trihydraté.

Le sel obtenu est un *trihydrate*, comme le prouve le dosage du baryum (Ba calc. %, 35,18; tr. %, 35,24).

1. ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE. — L'analyse thermogravimétrique, effectuée sur 100 à 200 mg, avec une montée linéaire de 5°/mn, avec une balance « Mettler TA HE 20 », ne donne pas de paliers intermédiaires nets, mais des points d'inflexion à tangente subhorizontale, laissant entrevoir le départ d'une molécule d'eau à partir de 40°C (avec formation d'un *dihydrate*), puis d'une seconde entre 100 et 130°C (il reste alors un *monohydrate*); enfin le départ de la troisième molécule d'eau se termine vers 200°C, après quoi on a un palier (*sel anhydre* de poids constant) jusqu'à 490°C, où a lieu la décomposition avec projections.

2. ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE. — Les essais ont été effectués dans un micro analyseur thermique différentiel M 2 (« B.D.L. », licence C.N.R.S.), avec 3-5 mg et des vitesses de chauffe de 3 à 10°C/mn.

Trois pics endothermiques de déshydratation apparaissent (les deux premiers se recouvrant partiellement), puis deux autres vers 280 et 350°C, mettant en évidence deux

changements de phase cristalline. Enfin la fusion (pic endothermique) a lieu à 490°C, suivie de la décomposition exothermique (*fig.* 1).

Le *dihydrate* a été signalé par H. H. Willard et G. F. Smith ([1]), mais obtenu dans d'autres conditions (séchage du *trihydrate* en présence du *sel anhydre*, sans préciser les proportions des sels). De même, un point de transformation entre deux formes cristallines, « énantiotropes, toutes deux biréfringentes », a été observé à 284°C par D. Vorlander et E. Kaascht ([2]).

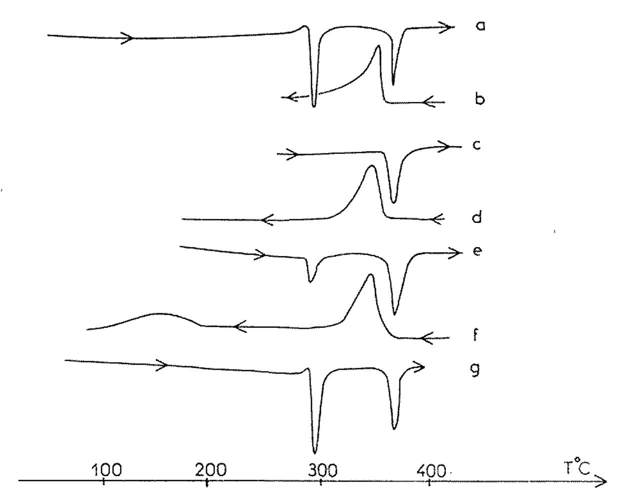


Fig. 2. — Chauffage et refroidissement cycliques du perchlorate de baryum anhydre.

Il semble d'après nos essais qu'il existe en réalité trois formes α, β, γ, pour le sel anhydre, avec les relations suivantes :

$$\alpha\ Ba(ClO_4)_2 \xrightarrow{284°C} \beta\ Ba(ClO_4)_2 \xrightarrow{350°C} \gamma\ Ba(ClO_4)_2.$$

Les transformations inverses ne se font pas aussi simplement. Si le retour $\gamma \to \beta$ se fait avec un assez faible retard dans l'échelle des températures (et si par conséquent nous sommes en droit d'écrire $\beta \rightleftarrows \gamma$, réaction *réversible*), la transformation $\beta \to \alpha$ nous a posé un sérieux problème. D'ailleurs, les auteurs ci-dessus ([2]) ne l'observent que vers 230-220°C.

Si l'on part de sel anhydre, qu'on a maintenu longtemps à la température ordinaire, on obtient par chauffage les deux transformations normales $\alpha \to \beta \to \gamma$ (*fig.* 2 *a*). Lors d'un premier refroidissement (*fig.* 2 *b*) la réaction $\gamma \to \beta$ a lieu avec un retard de quelques degrés, en donnant un pic élargi. En descendant jusque vers 230°C seulement, on n'a pas de phénomène se traduisant par un pic exothermique et, au cours d'un nouveau chauffage, seul le passage $\beta \to \gamma$ a lieu (*fig.* 2 *c*), bien reproductible (position et hauteur du pic). Un refoidissement plus important (*fig.* 2 *d*) jusque vers 160°C ne donne pas de pic exothermique, mais lors d'une remontée de température, on a à nouveau un pic endothermique, *plus petit*, à 284°C et le pic normal à 350°C (*fig.* 2 *e*). Enfin, si on laisse l'appareil revenir à la température ordinaire, on voit vers 150°C une *bosse* très aplatie (*fig.* 2 *f*), suivie lors d'un nouveau chauffage d'une transformation $\alpha \to \beta$ normale en position, avec un pic un peu plus faible (*fig.* 2 *g*).

3. Calorimétrie. – Des essais semi-quantitatifs ont été entrepris avec un microcalorimètre « Arion » dans les conditions suivantes. Une masse donnée (30 mg) de perchlorate anhydre est chauffée et refroidie plusieurs fois de suite. La vitesse de chauffe est

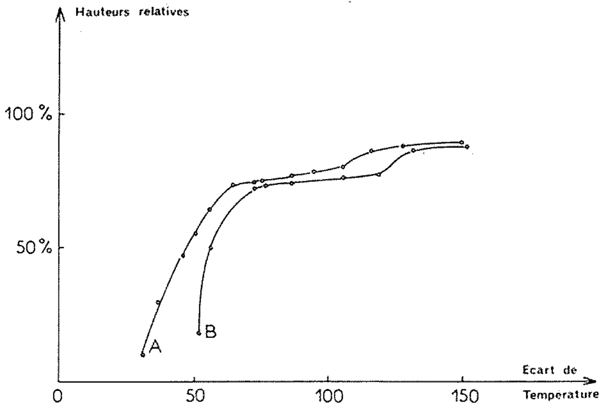


Fig. 3. – Hauteurs relatives du premier pic suivant l'écart de température, pour des durées différentes de paliers (A, durée : 18 h; B, durée : 4 h).

toujours de 5°/mn et on va toutes les fois au-delà de 350°C. Le programmateur est alors fixé à une température T_p (température de palier), inférieure à 284°C, variable d'un essai à l'autre, avec une vitesse de refroidissement de 5°/mn. Dans une première série, la température de

Tableau

Hauteurs relatives du premier pic, suivant l'importance du refroidissement et la durée des paliers de température (A, durée : 18 h; B, durée : 4 h).

Température de palier (°C)	Écart en valeur absolue (°)	Hauteur relative du pic A	Hauteur relative du pic B	Température de palier (°C)	Écart en valeur absolue (°)	Hauteur relative du pic A	Hauteur relative du pic B
257	27	0	–	207	77	76	73
252	32	10	–	197	87	77	74
247	37	30	–	189	95	78	–
243	41	38	–	178	106	80	76
238	46	47	0	168	116	86	77
233	51	55	18	157	127	88	–
228	56	64	50	152	132	–	86
219	65	73	–	133	151	89	88
211	73	74	72				

palier était maintenue pendant 18 h; dans une autre, pendant 4 h seulement. On a noté chaque fois la *hauteur* du pic relatif à la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ et on l'a comparée à la hauteur « initiale », obtenue comme on l'a dit, après un long repos du sel à la température ambiante.

Les résultats exprimés en pour-cent sont rassemblés dans le tableau et représentés sur la figure 3. Il est clair que pour une même durée de palier, l'écart entre la température de changement de phase (284°C) et la température de palier a une influence considérable. Sans affirmer que les pour-cent calculés représentent la fraction transformée suivant le processus $\beta \rightarrow \alpha$ (il faudrait probablement utiliser l'*aire* des pics plutôt que leur *hauteur*), on peut penser

que le retour à la phase stable à température ordinaire se fait d'autant plus complètement (en 18 h, par exemple) que le palier de température est plus bas. La partie horizontale, correspondant à 75-80 %, semble indiquer qu'une part importante du sel n'est pas sous la forme stable de basse température (forme α), et qu'il faut des écarts considérables (plus de 100°C) pour retrouver le comportement initial du sel. Cela suggère une transformation au refroidissement en deux (ou plusieurs) étapes, comme cela a été constaté pour le nitrate de potassium [3].

Des essais quantitatifs de détermination des enthalpies de changement de phase (à l'échauffement) sont en cours.

(*) Séance du 8 mai 1978.

([1]) H. H. WILLARD et G. F. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 287.

([2]) D. VORLANDER et E. KAASCHT, *Chem. Ber.*, 56, 1923, p. 1158.

([3]) V. V. DESHPANDE, M. D. KARKHANAVALA et U. R. K. RAO, *J. Therm. Analysis*, 6, 1974, p. 613; P. D. GARN, B. I. DIAMONDSTONE et O. MENIS, *J. Therm. Analysis*, 6, 1974, p. 623.

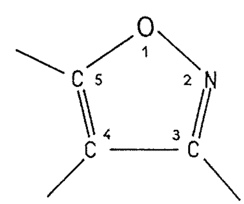
Université Claude-Bernard, Lyon-1, 43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne*.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence expérimentale des propriétés acido-basiques de l'isoxazole et de ses dérivés méthylés.* Note (*) de **Gilbert Mille, Serge Senez** et **Jacques Chouteau,** présentée par M. Jean Lecomte.

La mise en évidence des propriétés acides et basiques faisant intervenir des sites bien définis de l'isoxazole et des méthyl isoxazoles est faite en examinant les spectres infrarouges de ces composés dans les régions spectrales où se manifestent les vibrations de valence des liaisons CH de ces hétérocycles d'une part et les vibrations ν OH des alcools d'autre part.

Evidence of acid and basic properties, involving specific sights of isoxazole and methyl-isoxazoles is given by investigating the infrared spectra of these compounds in the spectral ranges where appear, on one hand, the stretching vibrations of CH *bounds of these heterocycles and, on the other hand, the* ν OH *vibrations of alcohols.*

La comparaison des spectres infrarouges de l'isoxazole et de ses dérivés méthylés dans différents états physiques (vapeur, solution, liquide, solide) montre des différences dans la fréquence, l'intensité et la forme des bandes d'absorption dues aux vibrations de valence ν CH et de déformation hors du plan γ CH. Afin de préciser l'origine des modifications spectrales observées, nous avons recherché en utilisant des solvants variés si ces composés possédaient des propriétés acides ou basiques.

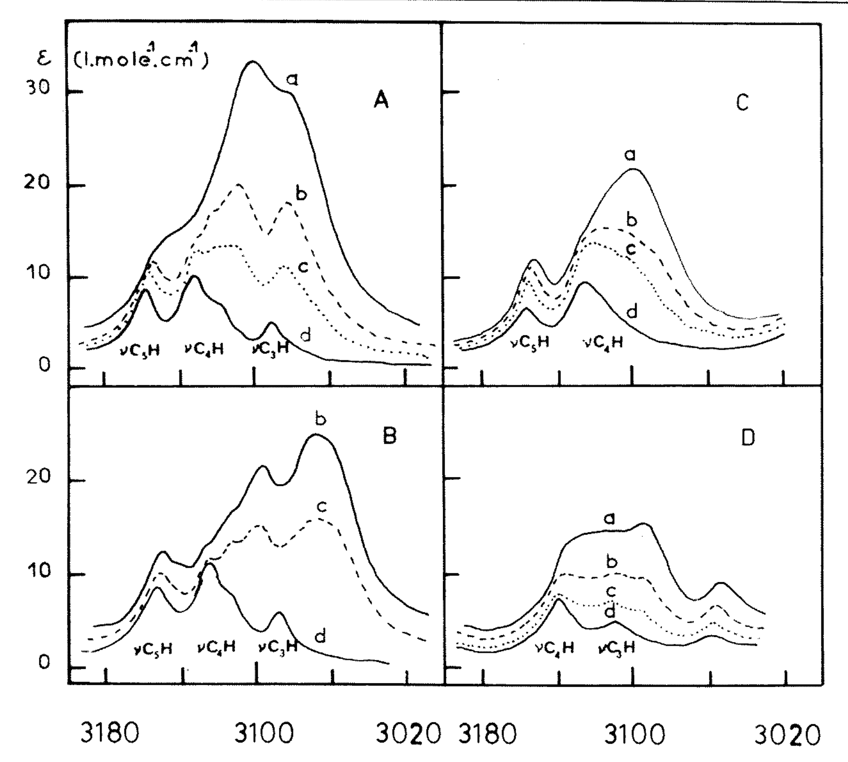


1. ACTION DES COMPOSÉS ISOXAZOLIQUES SUR LES SOLVANTS PROTONÉS. — *Cas du n-butanol.* — Nous avons comparé l'action des diverses bases isoxazoliques sur la vibration de valence ν OH du *n*-butanol et déterminé les abaissements de fréquence Δ ν (OH) existant entre ν (OH) libre et ν (OH) associé du *n*-butanol. Les résultats sont indiqués tableau I.

TABLEAU I

	Δν (OH)		Δν (OH)
Isoxazole	164	Diméthyl-3.5 isoxazole	204
Méthyl-3 isoxazole	197	Diméthyl-4.5 isoxazole	204
Méthyl-5 isoxazole	184	Triméthyl-3.4.5 isoxazole	224

L'addition d'isoxazole ou de dérivés isoxazoliques à une solution de *n*-butanol entraîne un affaiblissement du pic ν (OH) libre du *n*-butanol et l'apparition vers les basses fréquences d'une bande très large attribuable par analogie avec des études antérieures sur les complexes entre alcools et accepteurs de protons [([1])-([3])] à la vibration ν (OH) perturbée par pont hydrogène. Les abaissements de fréquence Δν (OH) étant plus importants avec les dérivés isoxazoliques qu'avec le furanne ($\Delta\nu OH \simeq 10\ cm^{-1}$) ou les composés pour lesquels l'accepteur est indiscutablement le nuage électronique Π [([4]), ([5])], on est conduit à admettre que le caractère accepteur de protons des bases isoxazoliques dépend essentiellement de



Massifs d'absorptions νCH des mélanges isoxazole-DMSO d_6-CCl_4 (A); isoxazole-TMU-CS_2 (B); méthyl-5 isoxazole-DMSO d_6-CCl_4 (C) et méthyl-3 isoxazole-DMSO d_6-CCl_4 (D). Concentration en dérivés isoxazoliques : 1,90 M/l. Concentration en accepteur : *a*, 6,6 M/l; *b*, 2 M/l; *c*, 0,8 M/l; *d* = 0.

l'atome d'azote. Si comme l'ont montré différents auteurs [(2), (6), (7)], il existe bien une relation linéaire entre l'abaissement Δν(XH) d'un vibrateur XH polaire en présence d'un accepteur de protons et le pK_a de ce dernier, le pK_a des bases isoxazoliques devrait croître dans l'ordre

isoxazole < méthyl-5 iso. < méthyl-3 iso. < diméthyl-3.5 iso.

≦ diméthyl-4.5 iso. < triméthyl-3.4.5 iso.

La basicité plus faible de l'isoxazole par rapport à l'oxazole ($\Delta\nu OH = 228$ cm^{-1}) est vraisemblablement due à une augmentation du caractère Π par une délocalisation électronique plus grande, étendue à tout le cycle (8).

2. Action des solvants basiques sur les absorptions dues aux vibrations de valence νCH des liaisons CH. — Le tableau II indique les fréquences infrarouges et les déplacements par rapport à la solution en solvant neutre des bandes $\nu C_i H$ de l'isoxazole et de ses dérivés méthylés.

Dans les solvants basiques (DMSO d_6, pyridine d_5 ou HMPT/CS_2) on distingue dans les spectres des diméthyl-3.5 et diméthyl-4.5 isoxazoles d'une part, un sommet ou un épaulement dont la position diffère peu de celle de la bande $\nu C_i H$ présente en milieu neutre

et d'autre part une nouvelle absorption large de fréquence plus basse que la précédente et dont l'intensité croît en fonction de la concentration de l'accepteur. Les nouvelles absorptions observées dans les spectres des diméthyl-isoxazoles satisfont aux critères caractéristiques d'absorptions dues à des vibrations de valence de molécules complexées par liaison hydrogène [(2), (3)]. En effet elles possèdent une intensité croissante en fonction de la concentration en accepteur, une largeur très supérieure ($\Delta\nu$ $1/2 \simeq 40$ cm^{-1}) et une position nettement inférieure ($\Delta\nu CH \ldots B \simeq 20$ cm^{-1}) à celles de la bande $\nu C_i H$ en milieu neutre. On peut donc les attribuer aux vibrations de valence des vibrateurs XH associés par pont hydrogène. Les valeurs des abaissements $\Delta\nu CH \ldots B$ (12) sont comparables à celles mesurées pour les halogénoformes [(3), (9), (10)] et les halogénobenzènes (9).

TABLEAU II

Composés				Gaz	Liquide	Solution CCl_4	Solution CS_2	Solution DMSO d_6/CCl_4		Solution HMPT/CS_2	
3	4	5	*i*	ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	Δν	ν (cm^{-1})	Δν
H	H	H	5	3 175	3 160	3 160	3 154	3 155	–	3 152	–
			4	3 129	3 133	3 133	3 126	3 133	–	3 128	–
			4 *a*	–	–	–	–	3 108	*25*	3 098	*28*
			3	3 099	3 093	3 091	3 088	–	–	–	–
			3 *a*	–	–	–	–	3 082	*9*	3 070	*18*
CH_3	H	H	5	–	3 157	3 158	3 154	3 153	–	3 146	–
			4	–	3 124	3 128	3 122	3 128	–	3 122	–
			4 *a*	–	3 118	–	–	3 099	*29*	3 076	*46*
H	H	CH_3	4	–	3 140	3 140	3 136	3 138	–	3 136	–
			4 *a*	–	–	–	–	3 120	*20*	3 118	*18*
			3	3 123	3 111	3 110	3 106	3 110	–	3 106	–
			3 *a*	–	–	–	–	3 094	*16*	3 086	*20*
CH_3	H	CH_3	4	3 136	3 130	3 131	3 129	–	–	3 128	–
			4 *a*	–	–	–	–	3 119	*12*	3 108	*21*
H	CH_3	CH_3	3	3 093	3 080	3 082	3 082	–	–	3 082	–
			3 *a*	–	–	–	–	3 072	*10*	3 059	*23*

Les écarts Δν (cm^{-1}) sont mesurés par rapport à la fréquence observée en solution dans un solvant neutre. La notation i_a ($i = 3$, 4 ou 5) désigne une bande ν (C_iH) associée. DMSO d_6, hexadeutériodiméthylsulfoxyde; HMPT, hexaméthylphosphotriamide; CCl_4, tétrachlorure de carbone; CS_2, sulfure de carbone.

Les spectres des méthyl-3 et méthyl-5 isoxazoles en milieu basique montrent des modifications spectrales (*fig.* et tableau II) analogues à celles observées dans les spectres des diméthyl-isoxazoles. La nouvelle absorption qui apparaît a une fréquence inférieure à celles des deux bandes $\nu C_i H$, si bien qu'il est difficile parfois de préciser lequel des vibrateurs $C_i H$ est mis préférentiellement en jeu dans les complexes CH . . . B. Néanmoins, d'après les résultats expérimentaux, il semblerait que pour le méthyl-3 isoxazole, le vibrateur $C_4 H$ intervienne dans le complexe et que pour le méthyl-5 isoxazole, l'association se fasse plutôt avec la liaison $C_3 H$.

La multiplicité des bandes composant le massif νCH de l'isoxazole (*fig.*) complique l'interprétation des modifications spectroscopiques enregistrées en milieu basique par rapport aux spectres de ce composé dissous dans les solvants neutres. Il semble cependant, par analogie avec les dérivés de l'isoxazole, que le comportement de cet hétérocycle en milieu

polaire puisse s'expliquer par une complexation CH . . . B mettant en jeu les liaisons CH en positions 4 et 3 en présence de HMPT et préférentiellement le vibrateur CH en 4 en présence des autres solvants basiques. Ceci est en accord avec les constantes d'échange D ↔ H ([11]). Il semble également qu'il n'existe aucune interaction, du moins de type liaison hydrogène, mettant en jeu la liaison C_5 H.

L'examen des spectres du méthyl-4 isoxazole et des deutério-isoxazoles permettra vraisemblablement de déterminer de façon beaucoup plus précise le ou les vibrateurs intervenant préférentiellement dans la complexion CH . . . B de ces dérivés avec les solvants basiques. De plus il sera intéressant d'examiner les modifications spectrales au niveau des absorptions dues aux vibrations de déformation γ CH.

(*) Séance du 4 avril 1978.

([1]) J. Lascombe, *Thèse Sciences*, Bordeaux, 1960.
([2]) G. C. Pimentel et A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, 1960.
([3]) J. Lascombe, J. Devaure et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1271.
([4]) P. J. Krueger et H. D. Mettee, *Canad. J. Chem.*, 42, 1964, p. 288.
([5]) M. Ōki et H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 32, 1959, p. 955.
([6]) D. N. Glew et N. S. Rath, *Canad. J. Chem.*, 49, 1971, p. 837.
([7]) E. M. Arnett, *Progress in Physical Organic Chemistry*, I, Interscience Publ., New York, 1963.
([8]) R. Phan Tan Luu, L. Bouscasse, E. J. Vincent et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3283.
([9]) A. Allerrhand et P. V. R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1715.
([10]) J. Devaure, G. Turrell, P. V. Huong et J. Lascombe, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1064.
([11]) I. N. Setkina et S. D. Sokolov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Khim.*, 5, 1964, p. 936.
([12]) B désigne le solvant basique.

Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme,
Centre de Spectroscopie infrarouge
et L. A. 126 *de Chimie moléculaire et Pétroléochimie,*
rue Henri-Poincaré, 13397 *Marseille Cedex* 4.

SPECTROMÉTRIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectrométrie infrarouge et* RMN *de la structure de diverses β-benzoyl γ-lactones insaturées.* Note (*) de **Jacques Auger, Marc Payard, Colette Belinski** et **François Xavier Lalau-Keraly,** présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des spectres infrarouges de dix β-benzoyl γ-lactones à l'état solide ou en solution dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, ainsi que l'analyse de leurs spectres RMN, ont permis de déterminer leur structure. Celle-ci serait sensiblement plane et de conformation *s-cis.*

The structure of ten β-benzoyl lactones in solid state or in carbon tetrachloride and chloroform solution can be determined by the analysis of their infrared and NMR *Spectra. This structure seems to be plane with* s-cis *conformation.*

Cette étude nous a permis de déterminer la conformation des composés suivants, dont la préparation a été décrite précédemment ([1]) :

O
C
O
R'' R' R C
O

TABLEAU

Composés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R..........	OCH_3	$OCOCH_3$	$OCOCH_3$	$OCOCH_3$	OH	OH	OH	OH	OCH_3	OH
R'..........	H	H	$OCOCH_3$	H	H	H	H	OCH_3	OH	OH
R''..........	H	H	H	Cl	H	Cl	F	OCH_3	H	H

Les spectres RMN, à 60 MHz, effectués en solution dans du chloroforme deutérié, indiquent, pour tous les composés, une seule forme avec un singulet pour le groupement méthylénique du cycle lactonique à $4{,}9\text{-}5{,}1 \,.\, 10^{-6}$. Les dérivés α-hydroxylés sont tous sous la forme énolisée puisque leur spectre RMN ne comporte pas de triplet attribuable au proton du carbone tertiaire en α de la forme cétonique.

On a donc une seule conformation, soit *s-cis*, soit *s-trans*, autour de la simple liaison située entre le cycle lactonique et le carbonyle cétonique, l'existence de deux conformations devant conduire au dédoublement de ce singulet. En effet, la forme *s-cis* présente un méthylène dans le cône de déblindage du carbonyle cétonique, alors que la forme *s-trans* montre un méthylène hors du cône de déblindage de ce carbonyle et plus éloigné du noyau aromatique.

Les composés 1 à 4, qui ne présentent pas de fonction hydroxyle, ne sont pas susceptibles de présenter des chélations ou des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ils nous ont permis de déterminer en spectrométrie infrarouge diverses bandes d'absorption, notamment celles des vibrations de valence ν (C=O) libres :

— ν (C=O) lactone vers 1 770 cm^{-1};

— ν (C=O) cétone vers 1 650 cm^{-1}; cette fréquence de vibration assez faible semble normale pour des groupements carbonylés cétoniques conjugués avec des systèmes insaturés, et proche de celle trouvée pour des dérivés similaires décrits dans une précédente Note [2] :

— ν (C=O) ester vers 1 790 cm^{-1} pour $R=OCOCH_3$;

— ν (C=O) ester vers 1 750 cm^{-1} pour $R''=OCOCH_3$.

Les spectres infrarouges des composés hydroxylés (5 à 10) ont été effectués à l'état solide et en solution dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme.

L'analyse des spectres des dérivés où R=OH (5 à 8) montre qu'ils sont tous chélatés en très forte proportion par leur groupement carbonyle cétonique. Les composés 5,6 et 7 (R'=H) présentent de plus à l'état solide quelques liaisons hydrogène intermoléculaires sur les deux groupements carbonylés lactonique et cétonique non chélatés.

En effet, à l'état solide, l'examen du domaine spectral allant de 4 000 à 2 000 cm^{-1} ne montre en aucun cas la présence de pic correspondant à une vibration ν (OH) libre; les dérivés 5,6 et 7 possèdent cependant une bande ν (OH) aiguë à 3 280 cm^{-1} et deux autres bandes de très faible intensité à 3 390 et 3 480 cm^{-1}.

Après mise en solution, et à forte dilution, le pic à 3 280 cm^{-1} tend à disparaître; un seul pic est alors observé pour les corps solubles dans le CCl_4 à 3 480 cm^{-1}. Cette vibration ν (OH) libre correspondrait donc à des groupements hydroxylés liés à l'état solide par liaison intermoléculaire.

Les intensités relatives des bandes ν (OH) et ν (C=O) montrent que ces liaisons intermoléculaires sont en faible quantité, la majorité des groupements hydroxylés se trouvant liée par liaisons intramoléculaires.

Parallèlement, on observe sur les spectres de ces mêmes composés à l'état solide, une bande d'absorption intense ν (C=O) lactone vers 1 755 cm^{-1} avec une inflexion à 1 770 cm^{-1}; deux autres pics de faible intensité apparaissent, ν (C=O) lactone à 1 690 cm^{-1}, ν (C=O) cétone à 1 630 cm^{-1}; après mise en solution, ces deux pics disparaissent et on observe uniquement la vibration ν (C=O) lactone libre à 1 770 cm^{-1} et une quantité faible de ν (C=O) cétone à 1 650 cm^{-1}.

La présence de liaisons hydrogène intermoléculaires n'a pu être déterminée dans le cas du composé 8 ($R'=OCH_3$). Il est cependant chélaté par son carbonyle cétonique dans les mêmes proportions que les composés précédents, et en solution on trouve également une quantité relativement faible de carbonyle cétonique à 1 650 cm^{-1}.

En ce qui concerne la longueur d'onde de vibration ν (C=O) cétone chélatée, il n'a pas été possible de la déterminer avec précision.

Un pic d'intensité moyenne qui apparaît sur tous les spectres vers 1 600 cm^{-1} et dont la position n'est pas affectée par la mise en solution pourrait correspondre à cette vibration ou aux deux vibrations ν (C=O) de la cétone et ν (C=C) de la lactone.

Cette forme chélatée (C=O cétone et OH du cycle lactonique), toujours présente en grande majorité chez tous ces composés, implique l'unique conformation *s-cis* qui sera celle de toute la série puisque le déplacement du méthylène en RMN est invariablement de 5.10^{-6}.

Dans le cas du composé 9 (R'=OH), on observe également la chélation du carbonyle cétonique, un carbonyle lactonique non chélaté, et à l'état solide quelques liaisons hydrogène intermoléculaires sur ce carbonyle lactonique. Le groupement carbonyle de la cétone chélatée apparaît ici à 1 620 cm^{-1}.

Enfin, pour le composé 10, décrit à l'état solide dans une précédente Note [3], nous observons encore la chélation du carbonyle cétonique et un carbonyle lactonique libre avec le

pic du carbonyle cétonique dédoublé en solution (vers 1 625 cm^{-1}), ce qui confirme la présence des deux chélations avec l'hydroxyle du noyau aromatique et l'hydroxyle du cycle lactonique, ces deux structures gardant la conformation *s-cis*.

En conclusion, ces β-benzoyl-lactones, de structure sensiblement plane, possèdent la même conformation. Il s'agit de la conformation *s-cis*, la seule compatible avec la chélation que présentent les composés 5 à 9.

(*) Séance du 2 mai 1978.

(1) M. PAYARD, J. PARIS et J. COUQUELET, *Travaux Soc. Pharm. Montpellier*, 36, n° 2, 1976, p. 115-128.
(2) J. AUGER, C. BELINSKI, F. X. LALAU-KERALY, P. NIVIÈRE et M. PAYARD, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 93-95.
(3) F.-X. LALAU-KERALY et P. NIVIÈRE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6374.

J. A. : *Laboratoire de Chimie organique thérapeutique, Faculté de Pharmacie*, 37000 *Tours;*
M. P. : *Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie*, 63000 *Clermont-Ferrand;*
C. B. et F.-X. L.-K. : *Laboratoire O.N.E.R.A., avenue de la Division-Leclerc*, 92320 *Châtillon-sous-Bagneux.*

MÉTALLURGIE. – *Mise en évidence, par l'étude simultanée de différentes caractéristiques statiques et dynamiques, des stades successifs d'endommagement par fatigue d'une austénite métastable* Fe-Cr-Ni. Note (*) de **Bernard Coquillet, Léo Vincent** et **Pierre Guiraldenq,** présentée par M. Paul Bastien.

Les auteurs examinent l'endommagement par fatigue d'un acier inoxydable austénitique métastable par l'étude simultanée des propriétés statiques et dynamiques du matériau.
Il apparaît que l'austénite se transforme progressivement au cours des cycles en martensite α'.
Des examens micrographiques montrent par ailleurs le rôle important des plaquettes α' vis-à-vis de la genèse des fissures de fatigue.

The fatigue damage of a metastable austenitic stainless steel is studied through the simultaneous examination of static and dynamic properties of the material.
Authors show that austenite is transformed progressively into α' martensite during cycles.
Micrographic examinations reveal the important part played by α' plates during fatigue crack initiation.

INTRODUCTION. – On sait que les aciers inoxydables type 18 Cr-10 Ni se déstabilisent par traction à la température ambiante en donnant successivement les phases ε (h. c.) puis α' (c. c.) magnétique [1]. En revanche, l'effet produit par des contraintes cycliques de faible amplitude reste, à certains égards, mal connu : tout au plus, Pineau et coll. [2] ont trouvé par microscopie électronique sur lames minces les phases ε et α' caractéristiques d'un écrouissage; Gobin et coll. [3], par une étude du frottement intérieur sur des fils, semblent montrer que l'austénite se déstabilise progressivement. Bathias [4] enfin, s'intéressant plutôt à la fissuration par fatigue, a lui aussi observé les deux structures (α' et ε) dans la zone de déformation cyclique bordant les lèvres des fissures.

S'il semble bien acquis que les mécanismes de déstabilisation par fatigue d'une austénite 18-10 sont comparables à ceux observés par traction, malgré de faibles niveaux de contrainte, il est important de recouper ces résultats par l'évolution d'autres propriétés mécaniques plus générales, et de *préciser les phases successives de l'endommagement d'une austénite avant fissuration.*

Dans ce but, nous avons étudié d'une part le comportement dynamique d'éprouvettes de torsion alternée d'une nuance semblable (Z 10CN 18-10), à l'état hypertrempé (∅ 2 mm) et, d'autre part, en parallèle, leurs propriétés statiques.

MÉTHODES. – Les essais de torsion alternée, à déformation imposée, sont réalisés sur une machine classique type Chevenard. Nous avons choisi une déformation angulaire d'amplitude constante ($\alpha = 0{,}07$ rd) et voisine, dans tous les cas, de la limite d'endurance à 50 % de ruptures pour l'acier choisi (analyse : tableau). Les autres caractéristiques générales étudiées et déterminées pour des nombres de cycles croissants sont les suivantes :

– la charge à la rupture (R);

– la limite apparente d'élasticité ($E_{0,2}$);

– la dureté Knoop $HK_{0,025}$ sous 25 g de charge, mesurée en surface suivant une génératrice des éprouvettes;

– le couple résistant maximal atteint au cours des cycles d'hystérésis (C);

– l'état ferromagnétique du matériau, dont l'évolution est contrôlée à l'aide d'un pendule aimanté très sensible, permettant de repérer l'apparition et l'augmentation de la quantité de martensite d'écrouissage α'.

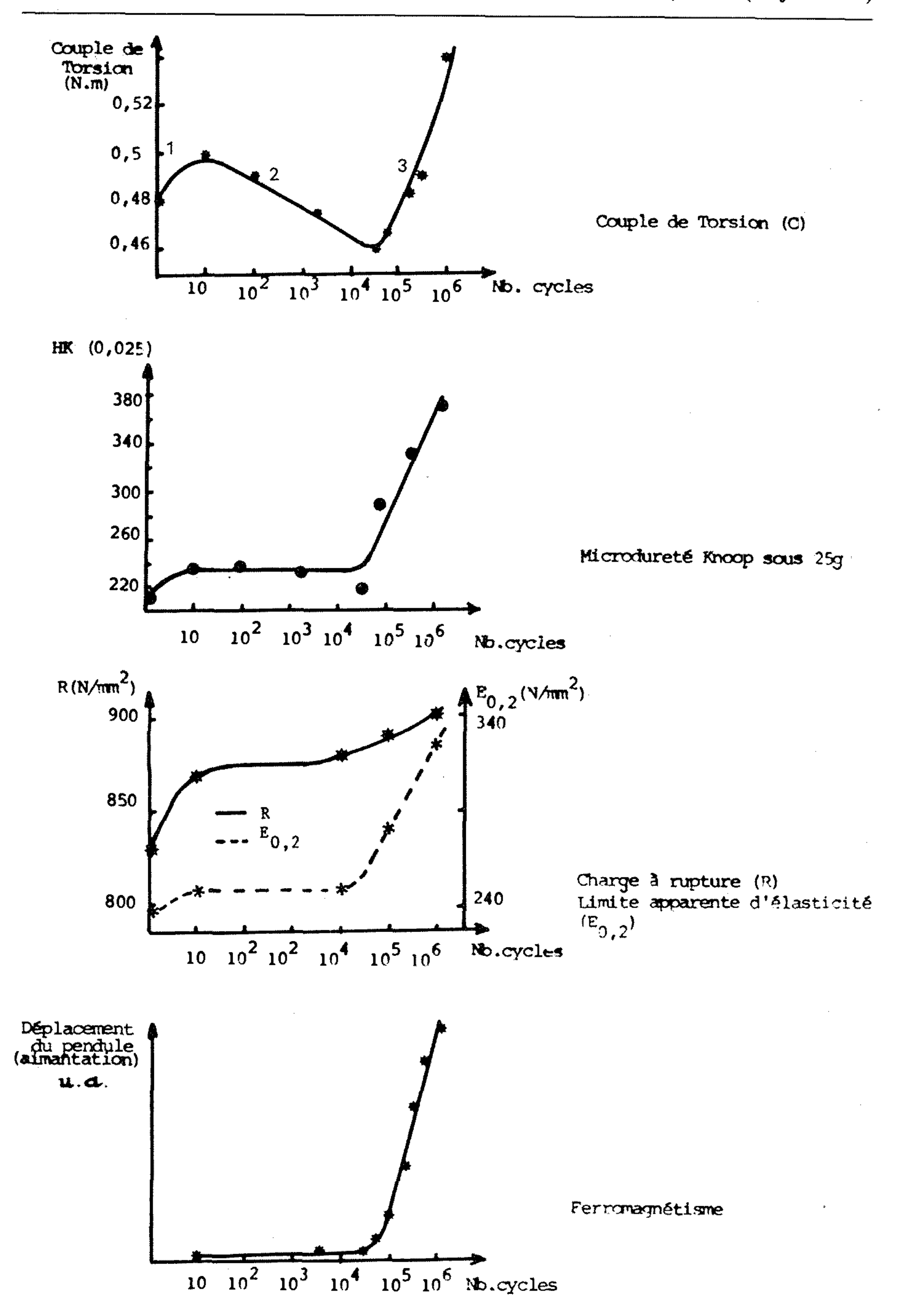


Fig. 1. – Évolution des caractéristiques mécaniques et statiques des éprouvettes de torsion alternée en cours d'essai.

TABLEAU

Analyse

C (%)	Mn (%)	Si (%)	S (%)	P (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)
0,095	0,305	0,43	0,008	0,018	*8,10*	*17,69*	< 0,1

RÉSULTATS. — L'examen des courbes d'évolution des cinq caractéristiques, en fonction du nombre de cycles, fait apparaître de façon singulière trois stades caractéristiques, dont les limites se manifestent exactement aux mêmes nombres de cycles (*fig.* 1) :

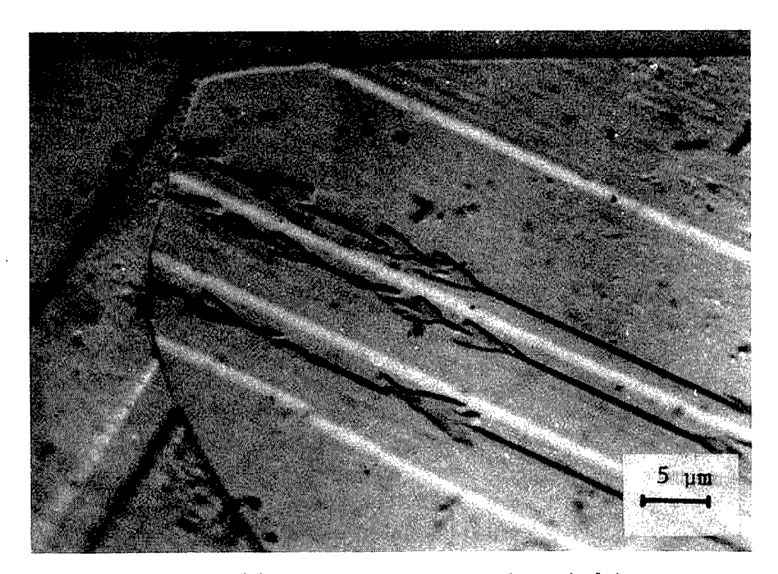


Fig. 2. — Mâcles « Fer de Lance » observées après fatigue.

domaine 1. — Lors des 10 premiers cycles, toutes les caractéristiques croissent progressivement, à l'exception de l'aimantation qui reste négligeable;

domaine 2. — De 10 à 10^4 cycles, le couple résistant (C) diminue très nettement jusqu'à une valeur minimale, alors que (R), $(E_{0,2})$ et $HK_{0,025}$ n'évoluent pas;

domaine 3. — Ce dernier stade se caractérise par une croissance rapide de toutes les propriétés réunies. C'est à ce moment là que le caractère ferromagnétique apparaît et augmente brusquement. Ceci est une preuve directe de la formation de martensite α'. Celle-ci est visible au microscope optique sur des coupes de fil après essai, prenant parfois un aspect assez singulier : *ce sont de petites plaquettes situées à l'aplomb des joints de mâcle et en forme de « fer de lance »* (*fig.* 2).

INTERPRÉTATION. — L'ensemble de ces évolutions semble montrer différentes phases dans l'écrouissage de l'austénite au cours des cycles de fatigue :

— le 3[e] stade est sans ambiguïté dû à l'apparition de martensite α'. En revanche, le 2[e] stade, faisant suite à l'écrouissage préliminaire du métal, peut être attribué à la présence de phase ε qui se forme avec contraction de la maille : en effet, grâce au relâchement des contraintes internes dues à la transformation $\gamma \rightarrow \varepsilon$, on peut expliquer le palier d'évolution pour (R) et ($HK_{0,025}$) ainsi que la diminution du couple (C).

Remarquons que, pour l'amplitude de la déformation choisie, les premières fissures de fatigue d'une longueur de 2 à 5 μm environ, observables à la surface des éprouvettes, apparaissent systématiquement en même temps que la martensite α'. Nous pensons donc que l'apparition de cette phase est particulièrement importante dans le stade d'amorçage des fissures en fatigue.

CONCLUSION. — L'étude simultanée de l'évolution de quelques caractéristiques dynamiques et statiques d'éprouvettes d'acier austénitique métastable a permis de suivre l'endommagement du matériau en cours d'essai de fatigue. Nous montrons ici que le mécanisme de déstabilisation peut être décomposé en trois stades successifs, conduisant, pour finir, à la formation de martensite d'écrouissage α' après un passage possible par la phase ε.

En accord avec l'apparition de α', l'observation des toutes premières fissures nous amène à attribuer un rôle primordial de cette phase dans la genèse des premières fissures.

(*) Séance du 28 mars 1978.

(¹) D. ROUSSEAU, G. BLANC, R. TRICOT et A. GUEUSSIER, *Mem. Scient. Rev. Met.*, n° 5, 1978, p. 315-334.
(²) F. LECROISEY et A. PINEAU, *Metal. Trans.*, 3, 1972, p. 387-396.
(³) J. F. DELORME, M. ROBIN et P. GOBIN, *Mem. Scient. Rev. Met.*, n° 2, 1969, p. 125-133.
(⁴) C. BATHIAS, *Thèse d'État*, Poitiers, n° 159, 1972.

Laboratoire de Métallurgie physique, E.R.A.-C.N.R.S. n° 732,
École Centrale de Lyon, 36, *route de Dardilly,* B.P. n° 163, 69130 *Écully.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Caractère non aléatoire de la réaction des extrémités ioniques des oligostyryl-baryum α, ω bicarbanioniques sur le tétrahydrofuranne.* Note (*) de **Claude Mathis** et **Bernard François,** présentée par M. Georges Champetier.

Les oligostyryl-baryum α, ω bicarbanioniques en solution dans le tétrahydrofuranne sont lentement protonés par ce solvant. Les deux extrémités ioniques d'une même chaîne ne réagissent pas de façon indépendante mais sont désactivées quasi simultanément. La réaction non aléatoire des carbanions est une conséquence de la structure cyclique de ces oligomères vivants.

The α-ω bicarbanionic oligostyryl-barium in THF *solution are slowly protonated by this solvent. The two anionic ends of chains do not react independently but are deactivated quasi-simultaneously. The non-randomlike reaction of carbanionic results from the cyclic structure of these living oligomers.*

Nous avons montré dans de précédentes publications [(1), (2)] que, par réaction d'une solution diluée de styrène dans le THF sur du baryum ou du strontium finement divisés, on peut aisément préparer des oligomères α, ω bicarbanioniques.

Le spectre d'absorption des carbanions portés par ces oligomères présente la particularité d'avoir un maximum dont la longueur d'onde (λ_{max}) dépend du degré de polymérisation (DP) : pour les $PS^{2-}\,Ba^{2+}$ le λ_{max} passe de 368 nm, pour un DP = 2, à 359 nm pour les DP > ~12 à 25°C. Les polystyryl-baryum monocarbanioniques $-(P\bar{S})_2\,Ba^{2+}-$ par contre présentent un maximum d'absorption situé à 359 nm à 25°C dans le THF. On aurait pu s'attendre à ce que les oligomères bicarbanioniques se désactivant progressivement par réaction avec le THF deviennent monocarbanioniques, donc que le λ_{max} du spectre résiduel dérive vers 359 nm. Or une étude cinétique du vieillissement de ces solutions d'oligostyryl-Ba ($\overline{DP} \simeq 3$) a montré que la décroissance de la bande d'absorption des carbanions ($\lambda_{max} = 367$ nm) ne s'accompagne d'aucun déplacement du λ_{max} et que, pratiquement, aucune nouvelle bande liée à une isomérisation des carbanions n'apparaît. D'autre part, la cinétique de polymérisation du styrène amorcée avec ces solutions vieillies reste caractéristique des chaînes α, ω bicarbanioniques [(3), (5)].

Pour interpréter ces deux observations, il faut admettre que la désactivation des deux carbanions portés par le même oligomère ne s'effectue pas au hasard et avec la même vitesse, mais au contraire que ces deux carbanions sont détruits quasi simultanément. La réaction ne serait donc plus aléatoire. Il convenait de vérifier directement cette hypothèse et de préciser le mécanisme de la réaction.

TABLEAU

Distribution en masse des oligostyryl-baryum

DP	2	3	4	5	6	7
Mole (%).......	7,4	30,2	32,5	17,2	8,7	3,5

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Nous avons préparé des oligomères suffisamment petits (tableau) pour pouvoir être étudiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrographie de masse — CPG/SM — (colonne de 3 m de « Dexsil 300 »; température programmée de 100 à 350°C à 4°/mn). La désactivation de ces $PS^{2-}\,Ba^{2+}$ a été suivie à 30°C dans le THF; la décroissance de la concentration en carbanions étant mesurée

spectroscopiquement. A des intervalles de temps réguliers une partie de la solution a été désactivée, d'une part par du méthanol et d'autre part par du bromure de butyle soigneusement purifié. Ces produits sont ensuite analysés par CPG/SM.

RÉSULTATS. — L'étude par CPG des produits obtenus par butylation de la solution initiale montre que chaque molécule a fixé deux groupes butyle; les oligomères sont donc entièrement bicarbanioniques. Compte tenu de la grande quantité de pics et des difficultés de séparation entre les oligomères butylés et non butylés quand le DP est supérieur ou égal à 4, nous avons limité l'étude quantitative aux dimères et trimères.

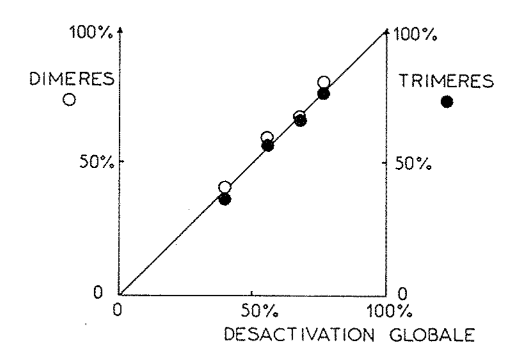


Fig. 1. — Comparaison, à différents moments du vieillissement, des taux de désactivation des dimères et des trimères avec la désactivation de l'ensemble des oligomères.

L'analyse chromatographique des produits protonés par réaction sur le méthanol montre qu'aucun pic nouveau n'apparaît au cours du vieillissement (sauf un faible pic dans le cas du dimère). La désactivation des carbanions au cours du vieillissement résulte donc pour l'essentiel d'une protonation par le THF; une telle réaction a déjà été mise en évidence dans le cas des composés organolithiens ([6]).

L'évolution de la fonctionnalité des oligomères est obtenue à partir des chromatogrammes des prélèvements désactivés par le bromure de butyle : les molécules entièrement inactives restent inchangées, les oligomères monocarbanioniques fixent un groupe butyle et les molécules bicarbanioniques en fixent deux. A chaque moment du vieillissement on connaît donc la proportion des diverses espèces ce qui permet de calculer le taux de désactivation moyen par degré de polymérisation et de le comparer au taux de désactivation global déterminé par spectroscopie ultraviolet-visible. La figure 1 représente, à divers moments du vieillissement, le taux de désactivation des dimères et des trimères en fonction du taux de désactivation global.

Les points se situent près de la diagonale ce qui montre que les vitesses de désactivation des oligomères de différents DP sont sensiblement identiques. Par ailleurs le bon accord entre les mesures spectroscopiques et chromatographiques confirme la validité des déterminations par chromatographie en phase gazeuse.

Appelons p la probabilité pour un carbanion d'être désactivé au temps t; il vient

$$p = \frac{\text{carbanions désactivés}}{\text{carbanions initiaux}}.$$

Si la désactivation se fait au hasard sur les carbanions en solution on aura une répartition de molécules bicarbanioniques, monocarbanioniques et entièrement désactivées qui est donnée par les relations suivantes :

chaînes bicarbanioniques : $(1-p)^2$, courbe (*a*);

chaînes monocarbanioniques : $2(1-p)p$, courbe (*b*);

chaînes désactivées : p^2, courbe (*c*).

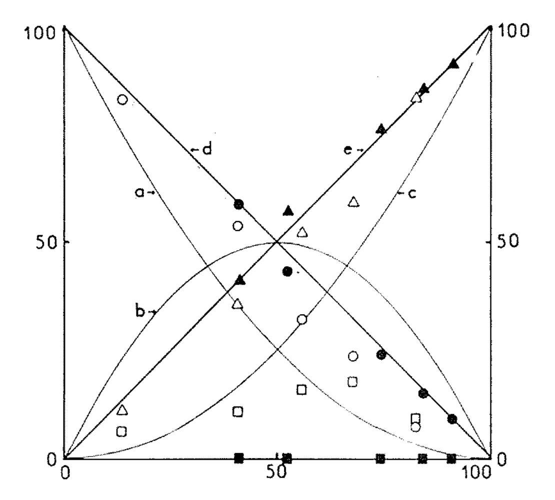


Fig. 2. – Variation des proportions (%) des dimères bicarbanioniques (○), monocarbanioniques (□) et désactivés (△) et des trimères bicarbanioniques (●), monocarbanioniques (■) et désactivés (▲) avec le taux de désactivation global des oligomères. Comparaison avec les courbes théoriques.

Si par contre la réaction de désactivation se fait simultanément sur les deux extrémités carbanioniques d'une même chaîne il ne se forme pas d'espèces monocarbanioniques et les concentrations en espèces bicarbanioniques et désactivées suivent les relations suivantes :

chaînes bicarbanioniques : $1-p$, courbe (*d*);

chaînes désactivées : p, courbe (*c*).

Nous avons porté sur la figure 2 les proportions de dimères et trimères bicarbanioniques, monocarbanioniques et entièrement désactivés en fonction du taux de désactivation global.

L'analyse des trimères montre qu'il n'y a pas formation de molécules monocarbanioniques; les points se placent sur les droites correspondant à une réaction non aléatoire.

Le cas du dimère est plus complexe. Une faible proportion d'espèce monocarbanionique est formée. Si, dans les premiers stades de la réaction, les résultats sont proches de ceux correspondant à une désactivation non aléatoire, ils semblent se rapprocher ensuite de ceux donnés par une désactivation « normale ». Ce comportement est à rapprocher de l'apparition progressive aux forts taux de désactivation d'un nouveau pic de dimère dont la masse moléculaire correspond à une molécule portant une double liaison. Une faible proportion du dimère vivant serait donc susceptible de se désactiver partiellement par départ d'hydrure et de former l'espèce monocarbanionique responsable de la déviation observée.

En conclusion, cette étude établit que la désactivation des carbanions des oligostyryl-baryum α, ω bicarbanioniques en milieu THF résulte de leur protonation par le solvant. Cette réaction présente un caractère non aléatoire inhabituel, les deux carbanions d'une

même chaîne étant désactivés presque simultanément. L'hypothèse qui nous paraît la plus vraisemblable consiste à admettre, qu'après protonation d'une première extrémité vivante, les chaînes devenues monocarbanioniques forment des associations mixtes C avec l'espèce ionique T dérivée du THF déprotoné.

$S^- Ba^{++} S^-$	$\sim S^- Ba^{++} S^- \sim$	$\sim S^- Ba^{++} T^-$
(A)	(B)	(C)

L'étude cinétique de la polymérisation du styrène amorcée par ces oligomères [([4]), ([5])] a montré que, pour les faibles masses moléculaires, la dissociation des « paires d'ions » A appartenant à des chaînes bicarbanioniques est pratiquement négligeable par rapport à celle des « paires d'ions » B liées à des chaînes monocarbanioniques. Il en résulte que les carbanions impliqués dans les espèces mixtes C sont portés pour l'essentiel par des chaînes monocarbanioniques. Nos résultats expérimentaux impliquent donc que la réactivité vis-à-vis du THF du carbanion de l'espèce mixte C soit beaucoup plus grande que celle des carbanions des espèces A et B.

Des essais préliminaires montrant que la stabilité des polystyryl-Ba est fortement diminuée par la présence de sels organiques du baryum confirment cette hypothèse.

(*) Séance du 2 mai 1978.

([1]) C. MATHIS, L. CHRISTMANN-LAMANDE, R. NUFFER et B. FRANCOIS, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 731.
([2]) C. MATHIS, L. CHRISTMANN-LAMANDE et B. FRANCOIS, J. Polymer Sc. (sous presse).
([3]) C. MATHIS, L. CHRISTMANN-LAMANDE, R. NUFFER et B. FRANCOIS, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 941.
([4]) C. MATHIS et B. FRANCOIS, I.U.P.A.C., *Int. Symp. on Macromolecules*, Dublin, 1, n° 4, p. 17 (Preprint).
([5]) C. MATHIS et B. FRANCOIS, *J. Polym. Sc.* (sous presse).
([6]) A. REMBAUM, SCHIA PING SIAO et N. INDICTOR, *J. Polym. Sc.*, 56, 1962, p. 817.

C.N.R.S., Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault, 67083 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation d'esters diéniques conjugués par du rhodium sur support.* Note (*) de **Eugène Ucciani** et **Patrick Ranguis,** présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrogénation par $Rh\text{-}Al_2O_3$ d'une série d'esters homologues du sorbate d'éthyle est étudiée. La réaction s'effectue sans sélectivité mais à température et pression normales. Les intermédiaires réactionnels ont été isolés et identifiés. Il s'agit d'esters monoéniques (E) dont la structure est confirmée par synthèse.

Sur la base des résultats expérimentaux et des données de la littérature un mécanisme est postulé. Celui-ci fait intervenir des complexes π-allyliques adsorbés et l'interconversion d'espèces semi-hydrogénées.

Hydrogenation of a series of homologous esters of ethyl sorbate by supported $Rh\text{-}Al_2O_3$ *is investigated. The reaction is not selective, but occurs at atmospheric pressure and room temperature. The reaction intermediates were separated and identified. They are* (E) *isomers of monoenic esters. Their structure was confirmed by independent synthesis.*

Starting from experimental results and literature data, a mechanism was postulated. It involves adsorbed π-allyl-complexes and interchange between semi-hydrogenated species.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit les propriétés catalytiques intéressantes du rhodium sur support pour l'hydrogénation de méthylcétones α, β-éthyléniques. Les performances et les avantages de ce catalyseur nous ont incités à étendre son emploi à d'autres séries de composés organiques afin de préciser son mode d'action et ses limites.

La présente Note est consacrée à l'hydrogénation par $Rh\text{-}Al_2O_3$ d'une série d'esters diéniques homologues du sorbate d'éthyle :

R–C(R')=CH–CH=CH–COOEt R = Et, *n*Pr, *n*Bu, *n*Pe, *n*Hx.
R' = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu, *n*Pe.

L'étude du comportement catalytique de tels substrats peut servir d'approche à l'étude du processus plus complexe de la réduction progressive des acides gras polyoléfiniques, qui est une des préoccupations de ce Laboratoire [2].

Les esters ont été préparés par réaction de Wittig-Horner, sur des acroléines disubstituées [3] selon le schéma :

R–CH=C(R')–CHO (E) + Ph_3P = CHCOOEt —(toluène, reflux)→ R–CH=C(R')–CH=CH–COOEt (E, E)

Les esters doivent être purifiés sur alumine neutre avant d'être soumis à l'hydrogénation, de façon à éliminer les traces de phosphine et d'oxyde qui jouent le rôle de poison vis-à-vis du rhodium.

Le catalyseur est du rhodium à 5 % sur alumine-γ, ses principales caractéristiques sont : diamètre des particules < 0,05 mm, surface environ 150 m^2/g, densité apparente environ 0,75 g/cm^3 [4]. L'activité de cette préparation est telle que l'hydrogénation peut être conduite à température et pression normales dans l'hexane. Les conditions choisies sont : Rh 10^{-2} at.g/mole, appareillage ouvert, débit H_2 33 ml/mn.

En mesurant la consommation d'hydrogène en fonction du temps dans un appareillage clos relié à une burette à gaz, on trouve des points qui s'alignent sur une droite passant par l'origine, quel que soit l'ester diénique considéré. La réaction est donc d'ordre 0 par rapport

à l'hydrogène, ce qui n'est pas étonnant avec des composés dont l'énergie d'adsorption est élevée. A 20°C la vitesse moyenne d'absorption du gaz est de l'ordre de 4,5 ml/mn pour tous les esters diéniques, la saturation totale requiert au maximum 1 h.

L'examen par CPG « Réoplex 400 » des produits d'hydrogénation incomplète fait apparaître trois intermédiaires. Leur structure a été précisée après isolement par CPG préparative dans le cas du méthyl-4 heptadiène-2.4 oate de méthyle (R = Et, R' = Me) et confirmée par la synthèse. Il s'agit des esters monoéthyléniques suivants :

COOEt COOEt COOEt,

Δ_2 (E) Δ_3 (E) Δ_4 (E)

– le monoène Δ_2 est l'isomère (E) comme l'indiquent les données spectroscopiques : spectre infrarouge, bande ν(CH) à 980 cm^{-1}; spectre RMN, 2 doublets (1 H) δ 5,65.10^{-6}, J 16 et 1,5 Hz, 2 doublets (1 H) δ 6,78.10^{-6}, J 16 et 8 Hz. Le produit de synthèse (schéma 1) donne des spectres superposables;

CHO + H_2 $\xrightarrow[140°C, 160 bars, 4 h.]{Co_2(CO)_8, CO}$ CHO

$\xrightarrow[toluène, éb, 8 h.]{Ph_3P=CHCOOEt}$ COOEt 58%

Schéma 1. – Synthèse du méthyl-4 heptène-2 oate d'éthyle (E).

COOEt $\xrightarrow[160°C, 50 bars, 3 h.]{H_2, (F-C_6H_5)Cr(CO)_3}$ COOEt 95 %

Schéma 2. – Synthèse du méthyl-4 heptène-3 oate d'éthyle (Z).

CHO $\xrightarrow[EtOH, éb]{NaBH_4}$ OH $\xrightarrow[Py, 80°C]{TsCl}$

Cl $\xrightarrow[Na, EtOH, éb]{CH_2(COOEt)_2}$ COOEt COOEt

$\xrightarrow{OH^-; H^+}$ $\xrightarrow[-CO_2]{120°C}$ $\xrightarrow[éb.]{EtOH, H^+}$ COOEt 16%

Schéma 3. – Synthèse du méthyl-4 heptène-4 oate d'éthyle (E).

– la structure du monoène Δ_3 ne fait pas de doute, mais les données de la RMN ne permettent pas de trancher entre les isomères (E) et (Z) : doublet (1 H) δ 2,95.10^{-6}, J 7 Hz, triplet (1 H) δ 5,30.10^{-6}, J 7 Hz. Pour ce faire, nous avons préparé l'isomère (Z) par une réaction hautement stéréosélective [5] comme indiqué sur le schéma 2. Sur la base du comportement comparé en CPG, on déduit que le monoène Δ_3 est l'isomère (E), du fait qu'il est élué après le (Z);

– le monoène Δ_4 a un spectre simple mais caractéristique en RMN : singulet (4 H) δ 2,30.10^{-6}. Il s'agit de l'isomère (E) puisque les propriétés spectroscopiques et chromatographiques sont identiques à celles de l'isomère (E) de synthèse (schéma 3).

L'évolution de ces intermédiaires pendant l'hydrogénation est facile à suivre en effectuant des prélèvements et en analysant ceux-ci par CPG. En effet sur phase polaire (« Réoplex 400 », de 100 à 180°C selon la condensation en carbone), tous les constituants sont séparés et l'ordre d'élution est le suivant : ester saturé, esters monoéniques Δ_4, Δ_3, Δ_2, ester diénique.

On constate dans tous les cas les faits suivants :

– les tracés sont très semblables;
– l'ester saturé apparaît dès le début de la réaction, en même temps que les monoènes;
– parmi ceux-ci l'isomère Δ_2 est toujours le plus abondant;
– l'ester diénique disparaît lorsque l'ester saturé atteint 80 % environ.

Schéma 4. — Hydrogénation partielle (conformation cisoïde).

Il n'y a pas de différences marquées entre le sorbate d'éthyle et les esters diéniques, ce qui indique que la ramification du système diénique n'intervient pas dans le processus d'adsorption à la surface du rhodium. L'hydrogénation de ces esters s'effectue donc sans sélectivité,

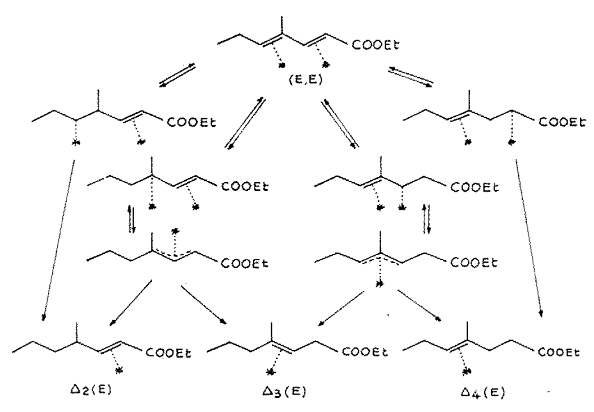


Schéma 5. — Hydrogénation partielle (conformation transoïde).

Schéma 6. — Hydrogénation des monoènes intermédiaires.

mais par un mécanisme vraisemblablement très complexe qui implique des réactions à la fois consécutives et concurrentes. Les données manquent pour bâtir un schéma cinétique cohérent.

Cependant dans le cas présent un facteur nous paraît susceptible de rendre compte de la structure probable des états adsorbés, c'est la stéréochimie des esters monoéniques.

Un diène conjugué adsorbé à la surface d'un métal de transition peut adopter deux conformations, cisoïde ou transoïde ([6]). Dans la conformation cisoïde (schéma 4) où les deux doubles liaisons seraient liées à un seul atome métallique, les états semi-hydrogénés intermédiaires du type complexes π-allyliques conduiraient aux monoènes Δ_2 (E), Δ_3 (Z) et Δ_4 (E). Or nous venons de voir que le monoène Δ_3 identifié dans les produits de réduction partielle est l'isomère (E) et non le (Z).

La conformation transoïde paraît plus probable et plus apte à expliquer la formation des trois isomères (E). Dans cette hypothèse (schéma 5), on constate que les espèces monoéniques adsorbées sont formées dans un rapport qui ne correspond pas à ce qui est observé. On peut admettre une interconversion par l'intermédiaire des états semi-hydrogénés qui constituent la dernière étape avant la saturation totale, comme l'indique le schéma 6. L'interconversion serait cependant contrôlée par des facteurs thermodynamiques et cinétiques : l'isomère Δ_2 (E) est plus stable que les autres et s'hydrogène moins vite. C'est bien ce qu'indiquent des expériences récentes, menées sur les monoènes de synthèse séparément et en mélange.

Il est bien évident que ce mécanisme ainsi postulé demande à être vérifié, ce à quoi nous nous attachons actuellement en étudiant d'autres composés polyoléfiniques.

En conclusion, si le rhodium déposé sur alumine ne présente pas de sélectivité particulière lors de l'hydrogénation de diènes conjugués, il offre par contre d'autres avantages. Son activité élevée permet de travailler à température et pression normales dans un appareillage très simple. Sous sa forme pulvérulente $Rh\text{-}Al_2O_3$ se sépare par simple filtration en fin de réaction. Il est réutilisable sans traitement, son activité se maintenant longtemps à son niveau initial. Ces qualités font, à notre avis, de ce catalyseur un réactif de laboratoire particulièrement intéressant.

(*) Séance du 8 mai 1978.

([1]) E. Ucciani et L. Tanguy, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 577.
([2]) E. Ucciani, A. Pelloquin et G. Cecchi, *J. Mol. Catal.*, 3, 1978, p. 363.
([3]) E. Ucciani, M. Cossu et P. Ranguis, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 843.
([4]) « Engelhard Industries France S.A. ». Cette Société a bien voulu mettre gratuitement à notre disposition ses échantillons.
([5]) E. N. Frankel, E. Selke et C. A. Glass, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, 3936.
([6]) G. C. Bond, G. Webb, P. B. Wells et J. M. Winterbottom, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3218.

Université d'Aix-Marseille-III,
Laboratoire de Chimie organique appliquée,
avenue Henri-Poincaré, 13397 *Marseille Cedex* 4.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Identification directe par spectrométrie Raman d'une substance fixée sur un gel de silice.*

Note (*) de **Jean-Pierre Huvenne, Gérard Vergoten, Jacques Charlier, Yves Moschetto** et **Guy Fleury**, transmise par M. Jean Barriol.

La déflection du faisceau laser dans une géométrie de rétrodiffusion et l'accumulation de données par un mini-ordinateur, permettent la détermination directe par spectroscopie Raman de substances fixées sur plaque chromatographique.

Using both a laser scanning technique in a back scattering geometry and data accumulation by a minicomputer, it is possible to directly determine a substance fixed on a chromatographic plate by means of Raman spectroscopy.

On ne trouve dans la littérature que très peu d'applications analytiques de la spectrométrie Raman [2]. Cette lacune est due à deux causes essentielles : la gêne qu'introduit la fluorescence des échantillons et la faible intensité du phénomène qui limite l'étude en solution à des concentrations de l'ordre de 0,1 M.

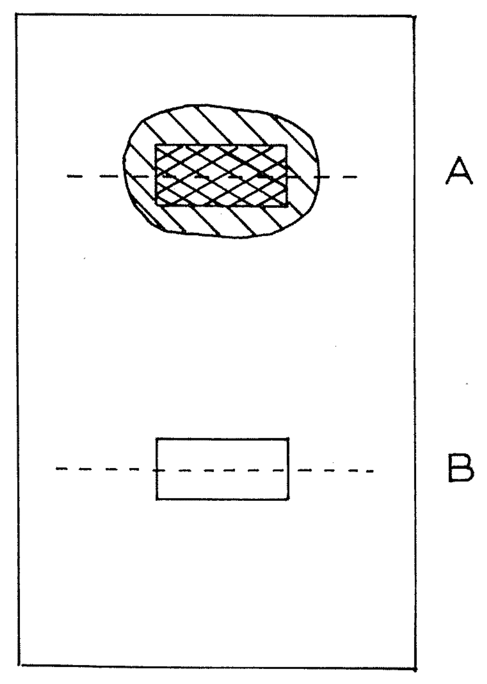


Fig. 1. — La zone rectangulaire balayée par le faisceau a pour dimensions 1 mm × 10 mm.

La spectrométrie Raman étant une spectrométrie de diffusion permet l'étude de surfaces; ceci nous a conduits à chercher à mettre au point un dispositif permettant d'identifier directement une substance fixée sur une plaque chromatographique.

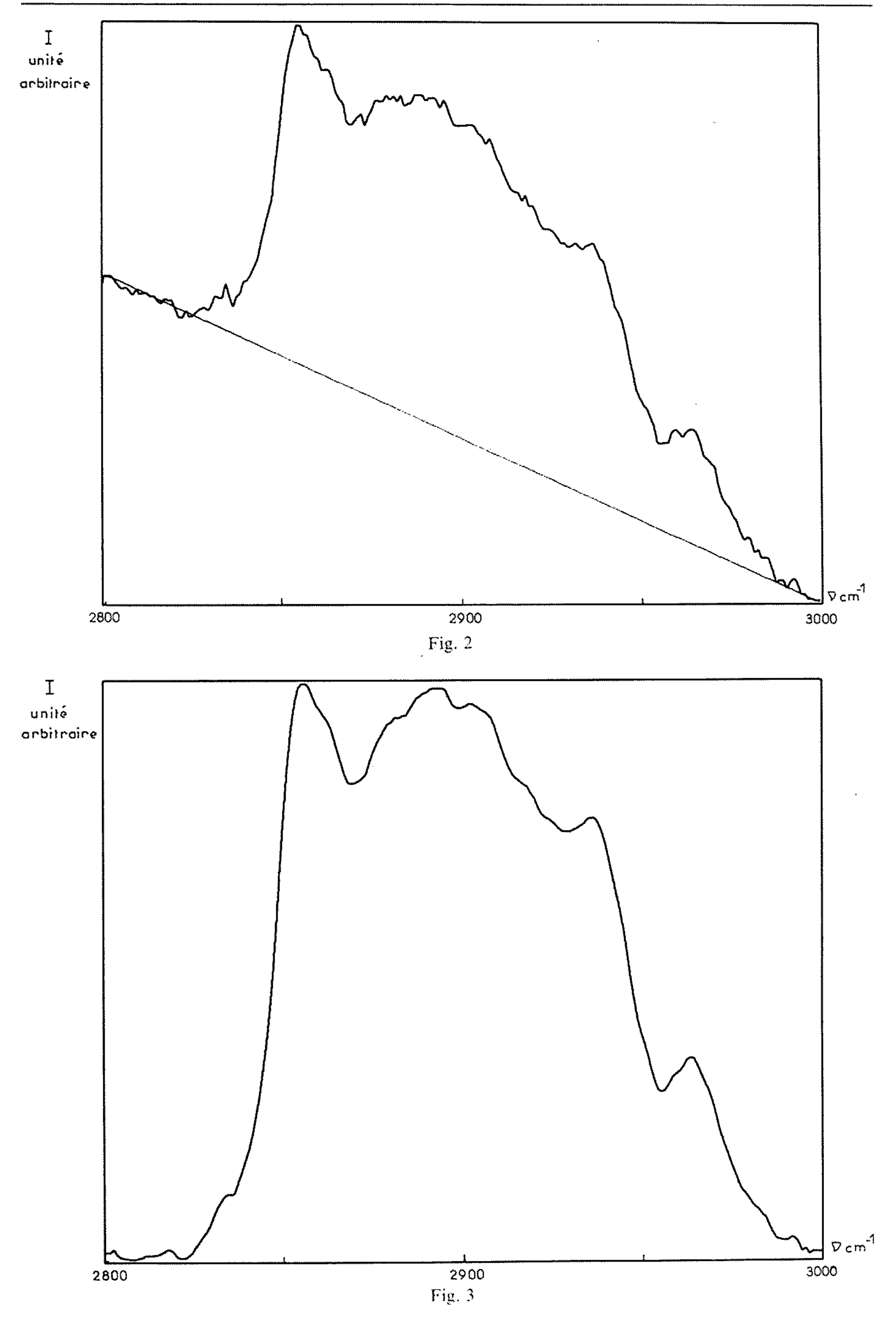


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 2 et 3. — La quantité de substance utilisée est de l'ordre de 50 µl.
Le temps d'obtention du spectre est d'environ 1 h. Le traitement mathématique des données est immédiat.

Nous présentons dans cette Note nos résultats concernant l'identification du dodécane fixé sur un gel de silice.

DESCRIPTION SOMMAIRE DU MONTAGE. — Afin d'abaisser le seuil de détectabilité, nous avons informatisé notre ensemble en couplant un triple monochromateur « Coderg T 800 » à un mini-ordinateur « DEC PDP 8/E » qui assure le défilement des réseaux, l'acquisition des points et le traitement des spectres.

Cet ensemble permet l'accumulation des données [3]. Au cours de nos recherches sur des composés biologiques, nous avons dû surmonter les difficultés inhérentes à la photodissociation des échantillons. Une solution classique consiste à utiliser une cellule tournante [4], mais par ce procédé on ne peut facilement mener à bien des études en température [5]; en tout cas il est impossible de faire des études d'état de surface ou en polarisation.

Nous avons réalisé un dispositif baptisé « Dispositif d'Irradiation Laser » [D.I.L. [6]] dans lequel l'échantillon restant fixe, on défléchit le faisceau laser à l'aide d'un miroir oscillant. Ce D.I.L. permet l'utilisation des cryostats et fours existants, de plus il autorise les études en polarisation et d'état de surface par rétrodiffusion.

Ayant fixé un produit sur une plaque chromatographique, ici $C_{12}H_{26}$, au niveau A(*fig.* 1), il suffit d'irradier la tache en A suivant la zone rectangulaire sombre à l'aide du D.I.L., enregistrer le spectre Raman et le stocker en mémoire. Dans un deuxième temps, on fait la même expérience au niveau B. Une soustraction du spectre B à A restitue le spectre du composé à analyser.

RÉSULTATS. — Les spectres ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre « Coderg T 800 » en utilisant la raie à 5 145 Å d'un laser Ar^+ « Spectra Physics 165-03 ». La largeur des fentes était de 8 cm^{-1}. La figure 2 présente le spectre du dodécane sur gel de silice dans la région 2 800-3 000 cm^{-1} après 50 accumulations.

La vitesse de balayage était de 300 cm^{-1}/mn. On distingue nettement la montée de fond due à la fluorescence ainsi que les fluctuations du massif.

La figure 3 présente le résultat de la soustraction du spectre du gel de silice après lissage. On distingue nettement les raies à : 2 855, 2 892, 2 935 et 2 962 cm^{-1}, caractéristiques des paraffines.

En conclusion, nous avons pu montrer la possibilité d'identification directe d'un composé fixé sur plaque chromatographique, nous appliquons cette technique à des chromatogrammes de lipides pour lesquels on sait que plusieurs composés se révèlent au même niveau (même valeur de R_f).

(*) Séance du 3 avril 1978.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide financière de l'I.N.S.E.R.M. par contrats C.L. 75.506.73 et A.T.P. 17.75.40.

(2) P. J. HENDRA et C. J. VEAR, *Analyst.*, 95, 1970, p. 321.

(3) J. P. HUVENNE, G. VERGOTEN et G. FLEURY, *XIIe European Congress on Molecular Spectroscopy*, Wroclaw, Pologne, 1977.

(4) W. KIEFFER et H. J. BERNSTEIN, *Appl. Spectroscopy*, 25, 1971, p. 500.

(5) H. HOMBORG et W. PREETS, *Spectrochimica Acta*, 32 A, 1975, p. 709.

(6) G. FLEURY, G. VERGOTEN et Y. MOSCHETTO, Brevet A.N.V.A.R.-I.N.S.E.R.M., n° 76-20537.

Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, rue du Professeur-Laguesse, 59045 *Lille Cedex* et *Centre de Technologie biomédicale, I.N.S.E.R.M.*, 13-17, *rue C.-Guérin*, 59000 *Lille*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de réactions électrochimiques à l'aide de diagrammes de zones et des fonctions de sensibilité paramétriques.* Note (*) de **Jean-Paul Diard, Christian Hecker, Bernard Le Gorrec** et **Claude Montella,** présentée par M. Georges Champetier.

On montre, à l'aide d'un mécanisme simple, que le tracé du diagramme qui définit les zones de régimes cinétiques purs et le calcul des fonctions de sensibilité des paramètres de structure du mécanisme permettent son étude complète.

With the help of an unsophisticated mechanism we can show that the shape of the diagram defining the zone of pure kinetic condition and the reckoning of sensitivity function of the structure parameters of the mechanism enable a thorough study of this mechanism.

La simulation d'un modèle mathématique déduit d'un schéma réactionnel et son identification, sont facilitées par l'étude des fonctions de sensibilité relative de ses paramètres de structure [(1), (3)]. Cependant, celles-ci sont calculées pour un point de l'espace des paramètres et ne renseignent sur l'influence relative des différents paramètres de structure qu'au voisinage de ce point.

Le tracé des diagrammes de zones [(4), (7)] d'un mécanisme permet, par contre, l'étude théorique du modèle dans tout l'espace des paramètres de structure et c'est ce que nous allons montrer sur l'exemple d'une simple réaction d'oxydation.

Soit le mécanisme d'oxydation d'une espèce A^- selon

$$A_0^- \xrightarrow{D/\delta} A^-; \qquad A^- \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} A+e; \qquad A \xrightarrow{D/\delta} A_0.$$

Si la diffusion des espèces électro-actives s'effectue dans une couche laminaire d'épaisseur finie dans laquelle leur profil de concentration peut être défini par l'approximation de Nernst, si le coefficient de transfert de l'étape électrochimique est égal à 0,5, la densité de courant qui traverse l'électrode s'écrit :

$$(1) \qquad i = F\frac{k\,A_0^-\exp b\,V - k'\,A_0\exp - b\,V}{1+k/(D/\delta)\exp b\,V + k'/(D/\delta)\exp - b\,V},$$

A_0^- et A_0 sont les concentrations des espèces électro-actives au sein de la solution; D, le coefficient de diffusion de A_0^- que l'on suppose égal à celui de A_0, δ l'épaisseur de la couche de Nernst et b est égal à $\alpha\,F/RT$.

La densité de courant s'exprime plus simplement après introduction des variables adimensionnelles suivantes :

$$N\,1 = \frac{k}{D/\delta}; \qquad N\,2 = b\,V; \qquad N\,3 = \frac{k}{k'}; \qquad N\,4 = \frac{A_0^-}{A_0}; \qquad N\,5 = \frac{i}{FA_0\,k}$$

L'intensité réduite $i/FA_0\,k$ s'écrit alors :

$$(2) \qquad N\,5 = \frac{N\,4\exp N\,2 - (\exp - N\,2)/N\,3}{1+N\,1\,(\exp N\,2 + (\exp - N\,2)/N\,3)}.$$

Nous admettrons qu'il ne peut être établi de distinction espérimentale entre le courant global i et celui d'un régime cinétique pur i_1 lorsque l'écart relatif entre ces grandeurs est inférieur à P %.

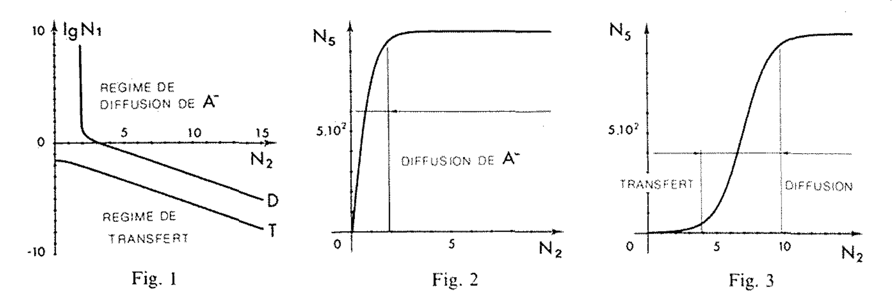


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Fig. 1. — Diagramme définissant les zones de régime cinétique pur calculé pour : $N\,3 = N\,4 = 1$, $P = 5\,\%$.

Fig. 2. — Courbe intensité réduite-potentiel réduit calculée pour : $N\,3 = N\,4 = 1$, $N\,1 = 10^2$.

Fig. 3. — Courbe intensité réduite-potentiel réduit calculée pour : $N\,3 = N\,4 = 1$, $N\,1 = 10^{-3}$.

C'est-à-dire lorsque

$$(3) \qquad \frac{i_1 - i}{i} = P \quad \Leftrightarrow \quad (4) \qquad \frac{N\,5_1 - N\,5}{N\,5} = P.$$

Le régime cinétique est un régime pur de transfert lorsque les concentrations interfaciales des espèces électro-actives sont égales aux concentrations au sein de la solution. Alors :

$$i_1 = i_T = F(k\,A_0^- \exp b\,V - k'\,A_0 \exp - b\,V)$$

qui s'écrit à l'aide des variables adimensionnelles

$$N\,5_1 = N\,5_T = N\,4 \exp N\,2 - \frac{\exp - N\,2}{N\,3}.$$

A l'aide de (4) et si l'on choisit d'exprimer N 1 en fonction des autres variables adimensionnelles, l'équation de la courbe délimitant le domaine de transfert pur s'écrit :

$$N\,1 = \frac{P}{\exp N\,2 + (\exp - N\,2)/N\,3} \text{(courbe T, \textit{fig.} 1).}$$

Le régime cinétique est celui de diffusion de l'espèce A^- si sa concentration est nulle à l'électrode. Le courant limite de diffusion a pour expression

$$i_l = i_D = F A_0^- \, D/\delta \qquad \text{ou} \qquad N\,5_D = \frac{N\,4}{N\,1}.$$

De la relation 4 on tire l'équation de la courbe délimitant le domaine de diffusion de l'espèce A^-. Elle s'écrit :

$$N\,1 = \frac{N\,4}{P\,N\,4 \exp N\,2 - (P + 1 + N\,4)\,(\exp - N\,2)/N\,3} \text{(courbe D, \textit{fig.} 1).}$$

Le potentiel d'équilibre de l'électrode est représenté par la droite verticale d'abscisse

$$N\,2 = \frac{1}{2} \log N\,3\,N\,4.$$

Le modèle présente deux comportements électrochimiques différents lorsque l'on fait croître V à partir du potentiel d'équilibre de l'électrode selon les valeurs prises par ses paramètres de structure. Ainsi, il n'est jamais possible si $N\,1 = 10^2$ de négliger l'influence de la diffusion même au voisinage de l'équilibre. La courbe intensité-potentiel correspond à la séquence

équilibre → régime mixte → régime de diffusion de A^-.

Le comportement du modèle est analogue à celui d'un système électrochimique rapide (*fig.* 2).

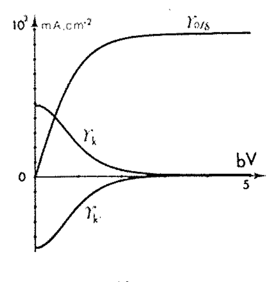


Fig. 4

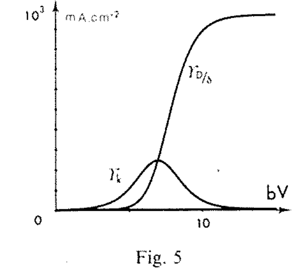


Fig. 5

Fig. 4. — Fonctions de sensibilité relative de k, k' et D/δ calculées pour : $N\,3 = N\,4 = 1$, $N\,1 = 10^2$.

Fig. 5. — Fonctions de sensibilité relative de k, k' et D/δ calculées pour : $N\,3 = N\,4 = 1$, $N\,1 = 10^{-3}$.

Il est, par contre, légitime de négliger l'influence de la diffusion au voisinage de l'équilibre, par exemple si $N\,1 = 10^{-3}$, c'est ce qu'indique la figure 3. La séquence obtenue sera la suivante :

équilibre → régime de transfert → régime mixte → régime de diffusion de A^-.

Le comportement du modèle est celui d'un système électrochimique lent. Le concept de régime rapide ou lent n'a donc rien d'absolu et il est toujours possible, connaissant les valeurs des paramètres cinétiques de déterminer une épaisseur théorique de couche de Nernst pour qu'un système rapide devienne lent.

Le tracé d'un diagramme de zone permet donc de prévoir les différents comportements électrochimiques d'un schéma cinétique donné selon les valeurs de ses paramètres de structure. Ils sont un guide lors de l'étude par simulation des mécanismes et constituent le complément indispensable de celle d'un modèle à l'aide de fonctions de sensibilité. En effet, nous avons tracé sur les figures 4 et 5, les fonctions de sensibilité relatives $\gamma_j = p_j(\partial i/\partial p_j)$ des paramètres k, k' et du rapport D/δ pour les deux exemples étudiés précédemment.

Dans le premier cas, aucune fonction de sensibilité n'est négligeable au voisinage de l'équilibre, par contre, dans le second, celle du rapport D/δ l'est dans la zone de transfert et celle de k' l'est pour tout potentiel anodique.

Les fonctions de sensibilité, calculées pour un point de l'espace paramétrique et les diagrammes de zone qui permettent l'exploration complète de cet espace constituent, selon nous, deux outils complémentaires qui rendent possible l'étude exhaustive d'un modèle cinétique.

Le groupe Informatique de l'I.R.E.M. de Grenoble nous a apporté son aide en matière de programmation.

(*) Séance du 8 mai 1978.

(1) J. Richalet, A. Rault et R. Pouliquen, *Identification des processus par la méthode du modèle*, Gordon and Breach, London, 1971.

(2) J. P. Diard, *Thèse*, Grenoble, 1977.

(3) J. P. Diard et B. Le Gorrec, *Extended Abstracts, Electrocrystallisation*, p. 328 (*Communication au 28e congrès de l'I.S.E.*, septembre 1977, Varna, Bulgarie).

(4) J. M. Saveant et E. Vianello, *J. Electrochem. Acta*, 8, 1963, p. 905.

(5) J. M. Saveant, *J. Electrochem. Acta*, 12, 1967, p. 999.

(6) J. M. Saveant et E. Vianello, *J. Electrochem. Acta*, 12, 1967, p. 1545.

(7) C. P. Andrieux, L. Nadjo et J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.*, 26, 1970, p. 147.

E.N.S. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
Laboratoire d'Énergétique Électrochimique, L.A. *C.N.R.S.* n° 265,
Domaine Universitaire, 38401 *Saint-Martin-d'Hères.*

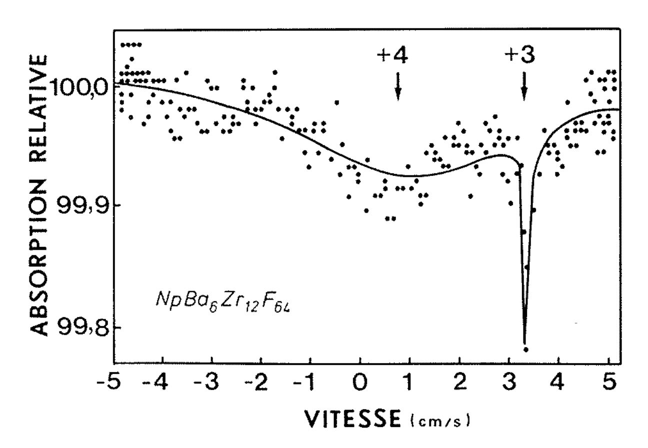
SPECTROCHIMIE. — *Étude par spectroscopie Mossbauer d'un verre fluoré de neptunium :* $NpBa_6Zr_{12}F_{64}$. *Mise en évidence d'états de charge + 3 et + 4.* Note (*) de **José Jové, Joseph Gai, Walter Potzel, Michaël G. Kalvius** et **Monique Pagès,** présentée par M. Georges Champetier.

Un verre fluoré de neptunium de composition $NpBa_6Zr_{12}F_{64}$ a été préparé. Les spectres de résonance Mossbauer obtenus à 4,2 et 77 K comportent deux raies d'absorption indépendantes, centrées à $-0,60 \pm 0,04$ et $+2,04 \pm 0,02$ cm/s (par rapport à $NpAl_2$), qui correspondent respectivement aux états de charge + 4 et + 3.

A new Np *glass has been prepared. The Mossbauer spectra at* 4.2 *and* 77 K *show two independent absorption lines at* -0.60 ± 0.04 *and* $+2.04 \pm 0.02$ cm/s *relative to* $NpAl_2$, *which correspond to* + 4 *and* + 3 *charge states respectively.*

En s'inspirant des conditions d'existence des domaines vitreux mis en évidence par J. Lucas et coll. [(1), (2)] dans les ternaires ZrF_4-ThF_4-BaF_2 et ZrF_4-UF_4-BaF_2, nous avons préparé un verre fluoré de neptunium : $NpBa_6Zr_{12}F_{64}$.

Le mélange de fluorures constituants : NpF_4, ZrF_4 et BaF_2 a été chauffé à 700°C en atmosphère d'argon desséché puis trempé à la température ambiante par coulage sur une plaque métallique. Le verre obtenu, de coloration violet foncé, est translucide, parfaitement amorphe, comme le prouve l'absence totale de raies de diffraction X du produit pulvérisé.



Spectre de résonance Mössbauer de la transition E_1 (59,6 keV) de ^{237}Np dans le composé vitreux $NpBa_6Zr_{12}F_{64}$ à 4,2 K. La courbe théorique en trait plein correspond au meilleur affinement des deux raies supposées de type lorentzien.

Afin de préciser éventuellement la nature des sites cristallographiques occupés par le neptunium, nous avons utilisé la spectroscopie Mossbauer, grâce à la transition E_1 (59,6 keV) de ^{237}Np.

A 4,2 K, le spectre de résonance obtenu comprend deux raies d'absorption distinctes (voir *fig.*) à $-0,60 \pm 0,04$ et $+2,04 \pm 0,02$ cm/s, par rapport à $NpAl_2$. Ces déplacements correspondent aux états de charge + 4 et + 3 du neptunium. Il est clair que l'étalement de la raie de Np^{4+} obtenu à 4,2 K est due à des effets de relaxation. A 77 K, la période de relaxation est plus courte et l'on observe une raie plus fine.

Pour interpréter ces premiers résultats, deux hypothèses sont possibles :

1° le produit analysé est un mélange de deux verres distincts qui renferment l'un du neptunium trivalent et l'autre du neptunium tétravalent;

2° le fluorozirconate : $NpBa_6Zr_{12}F_{64}$ est un verre à valence mixte de neptunium.

Pour étudier ces deux possibilités, nous essayons de préparer des verres renfermant le neptunium à un seul degré d'oxydation.

(*) Séance du 2 mai 1978.

(1) M. Poulain, M. Chanthanasinh et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 151.
(2) J. Lucas, Communication personnelle.

J. J. et M. P. : *Laboratoire Curie*, 11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75231 *Paris Cedex* 05;
W. P. et M. K. : *Physik Department, Technische Universität, München, G.F.R.*;
J. G. : *N.R.C.N.*, B.P. n° 9001, *Beer Sheva, Israel et C.E.N.-F.A.R.*

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Étude de la solubilité du soufre dans le palladium en équilibre avec les mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène.* Note (*) de **Maryam Assefi** et **Yves Berthier,** présentée par M. Paul Laffitte.

La solubilité du soufre dans le palladium a été déterminée entre 600 et 1 000°C par une méthode de traceur en fonction de la composition de la phase gazeuse. La chaleur de dissolution du soufre est $\Delta H = 18,720$ kJ/mol, caractéristique d'un processus endothermique à partir de H_2S.

The solubility of sulphur in palladium has been determined between 600 *and* 1,000°C *as a function of the gas phase composition by a tracer method. The enthalpy of dissolution of sulphur* $\Delta H = 18.720$ kJ/mol *is characteristic of an endothermic process starting from hydrogen sulphide.*

La solubilité du soufre dans de nombreux métaux Ag, Cu, Fe, Co, Ni,a été étudiée au moyen d'une méthode radiochimique très précise dont le principe et la technique ont été décrits par J. Oudar et N. Barbouth [(1) à (4)]. Nous avons appliqué cette méthode dans le cas du palladium afin de déterminer les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre de solubilité. Elle est basée sur l'utilisation de soufre radioactif, 35, émetteur du rayonnement β, ce qui nécessite un étalonnage du soufre et également la détermination du coefficient

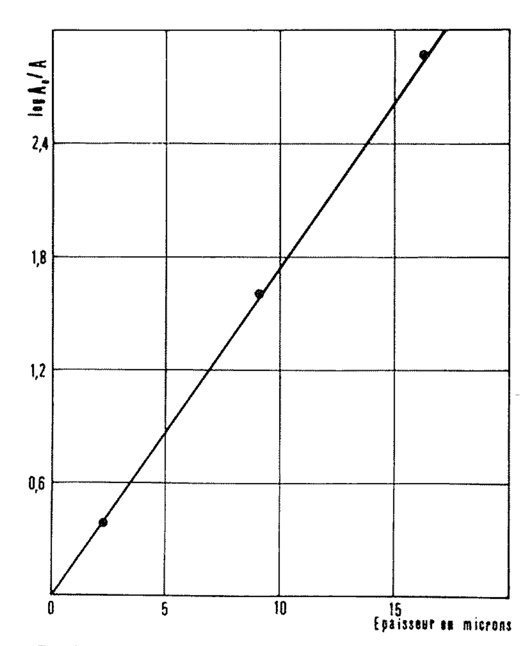


Fig. 1. — Courbe d'absorption par le palladium des rayonnements β du soufre.

d'absorption du rayonnement β pour le métal étudié. Ce dernier a été déterminé expérimentalement suivant la méthode déjà utilisée dans le cas des métaux cités précédemment.

La figure 1 représente la courbe obtenue pour le palladium et à partir de laquelle on peut calculer un coefficient d'adsorption μ du rayonnement β égal à $0,395\ \mu^{-1}$.

Nous avons utilisé des échantillons de palladium de pureté 99,95 p. cent sous forme de plaquettes polycristallines de 2 mm d'épaisseur pour une surface de 0,5 cm^2. Avant tout traitement de mise en solution du soufre, les échantillons étaient polis mécaniquement sur papier abrasif humide suivi d'un polissage sur disque de feutre en présence d'alumine; ensuite ils étaient traités pendant 5 h à 1 000°C dans un courant d'argon purifié sous une pression de 1 atm.

La mise en solution du soufre était réalisée en présence d'un m'lange H_2-$H_2\overset{+}{S}$ de composition déterminée par dissociation de $Cu_2\overset{+}{S}$ sous pression constante d'hydrogène (300 Torr) [5] à une température donnée [6].

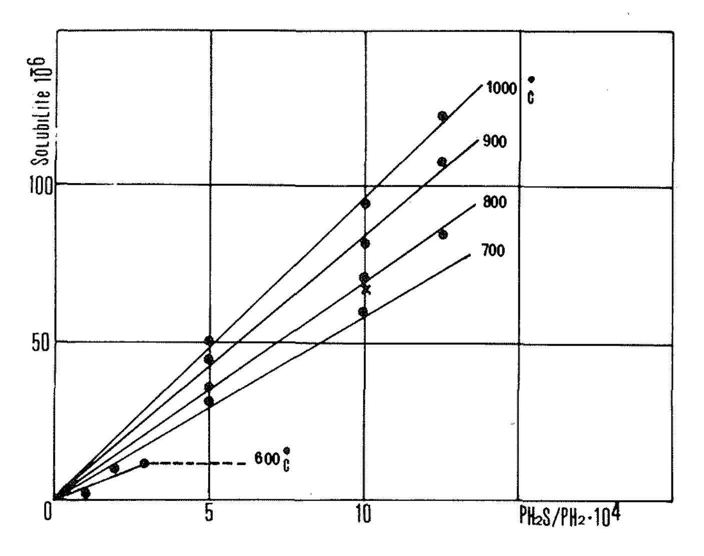


Fig. 2. — Solubilité du soufre dans le palladium en fonction du potentiel chimique du soufre et de la température.

Après 5 h de recuit sous argon, on abaisse la température de l'échantillon jusqu'à la température de l'expérience et la mise en communication avec le mélange sulfureux s'effectue après évacuation de l'argon sous vide secondaire (2-3 . 10^{-5} Torr).

La quantité de soufre dissous était déterminée à partir des mesures de radioactivité; l'activité par micron A est liée à l'activité superficielle A_0 par la relation $A_0 = A/\mu$ dans laquelle μ est le coefficient d'absorption du rayonnement β du palladium.

L'épaisseur enlevée par abrasion était déterminée par pesée, et une valeur constante de l'activité mesurée après chaque abrasion montrait que l'on avait effectivement atteint l'équilibre de solubilité et que la répartition du soufre était homogène. Connaissant l'ouverture utile du compteur et en effectuant toutes les mesures dans les mêmes conditions géométriques, on obtient finalement la quantité de soufre dissous par unité de volume. Les résultats expérimentaux sont portés sur la figure 2. On constate que la solubilité est proportionnelle au rapport PH_2S/PH_2 dans tout le domaine de la composition de la phase gazeuse étudiée. La réaction de dissolution peut se représenter par l'équation suivante :

$$H_2(g) + (S) \rightleftarrows H_2S(g),$$

où (S) représente le soufre dissous. En portant $\log(PH_2S/PH_2 \times 1/S\ \%)$ en fonction de 1/T pour une concentration donnée $(50 . 10^{-6})$, on obtient une droite (*fig.* 3) dont la pente permet de calculer la chaleur de dissolution à partir de H_2S. Nous avons déterminé ainsi une enthalpie $\Delta H = 18{,}720$ kJ/mole (le processus est endothermique). En conclusion, cette

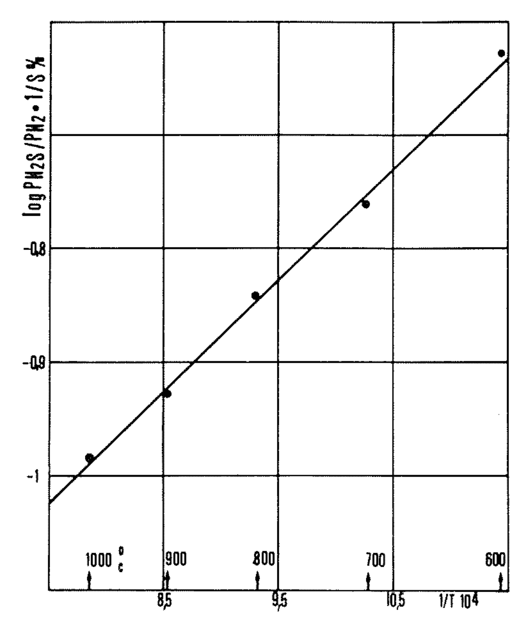


Fig. 3. — Courbe permettant la détermination de la chaleur de dissolution.

étude nous permet de résumer toutes les données dans une équation à partir de laquelle on peut déterminer la variation de la solubilité C en fonction de la pression et de la température

$$\log C\,10^{-6} = \log PH_2S/PH_2 - \frac{980}{T} + 5{,}759$$

valable de 600-1 000°C et de $5 . 10^{-4}$-$1{,}25 . 10^{-3}$ Torr.

Il faut noter que la solubilité limite à 600°C est $11 . 10^{-6}$ et qu'au-delà du rapport PH_2S/PH_2 égal à $3 . 10^{-4}$ il y a formation du sulfure de palladium. Pour les autres températures une étude est en cours pour déterminer la solubilité limite et le rapport de pression correspondant à la sulfuration.

(*) Séance du 17 avril 1978.

(¹) J. Oudar et N. Barbouth, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 834.
(²) J. Oudar et N. Barbouth, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 644.
(³) F. Moya, G. E. Moya-Gontier, F. Cabane-Brouty et J. Oudar, *Acta Metallurgica*, 19, 1971, p. 1189.
(⁴) J. Oudar et N. Barbouth, *Scripta Metallurgica*, 6, 1972, p. 371.
(⁵) Pression totale 160 Torr.
(⁶) F. D. Richardson et J. E. Antill, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 22.

Laboratoire de physicochimie des surfaces,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la masse moléculaire de résines époxydes.* Note (*) de **Mihailo S. Jaćović** et **Mara Srebrić,** présentée par M. Georges Champetier.

En considérant la réaction entre le dihydroxy-4.4′ diphényl-2.2 propane et l'épichlorhydrine en présence de soude comme une polycondensation particulière, les expressions théoriques sont proposées pour le degré de polymérisation moyen en nombre et la distribution pondérale du degré de polymérisation comme fonctions du rapport molaire initial des monomères.

The reaction between 2,2-bis(4′-hydroxyphenyl) propane and epichlorohydrine in the presence of sodium hydroxide is considered as a specific polycondensation. Theoretical expressions for the number-average degree of polymerization and the weight distribution of the degree of polymerization are proposed as functions of the initial monomer ratio.

Il est connu que la réaction entre le dihydroxy-4.4′ diphényl-2.2 propane (bisphénol A) et l'épichlorhydrine du glycérol en milieu basique conduit à la formation des polyéthers oligomères portant des groupements époxydes terminaux (résines époxydes classiques), habituellement représentée par le schéma suivant :

$$(1)\quad (n+1)\,HO-C_2H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH + (n+2)\,\overset{\overset{O}{\diagup\;\diagdown}}{CH_2-CH}-CH_2Cl+(n+2)\,NaOH$$

$$\rightarrow \overset{\overset{O}{\diagup\;\diagdown}}{CH_2-CH}-CH_2\!\left[O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-CH(OH)-CH_2\right]_n O$$

$$-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CH_2-\overset{\overset{O}{\diagup\;\diagdown}}{CH-CH_2}+(n+2)\,NaCl+(n+2)\,H_2O$$

La masse moléculaire des résines époxydes ainsi obtenues ne peut pas être simplement calculée selon le schéma ci-dessus et, pour cela, avait été généralement reliée au rapport initial de l'épichlorhydrine et du bisphénol A par une voie purement empirique [(1), (2)].

Nous avons proposé (3), pour la première fois, des expressions théoriques pour le degré de polymérisation moyen en nombre et la distribution pondérale du degré de polymérisation que nous reprenons ici.

Au cours de ce travail, nous avons cherché à considérer la synthèse des résines époxydes comme une polycondensation spécifique et, par conséquent, d'appliquer à la masse moléculaire de ces mêmes résines les expressions générales modifiées convenablement pour tenir compte des particularités de ce cas.

Le processus élémentaire de cette polycondensation, qui se produit entre un ion phénoxyde et un cycle époxyde, consiste en deux réactions consécutives, (2) et (3), ou (4) et (5) :

$$(2)\quad \sim C_6H_4-O^- + \overset{\overset{O}{\diagup\;\diagdown}}{CH_2-CH}-CH_2Cl \rightarrow C_6H_4-O-CH_2-\overset{\overset{O^-}{|}}{CH}-CH_2Cl$$

$$(3)\quad \sim C_6H_4-O-CH_2-\overset{\overset{O^-}{|}}{CH}-CH_2Cl \rightarrow \sim C_6H_4-O-CH_2-\overset{\overset{O}{\diagup\;\diagdown}}{CH-CH_2}+Cl^-$$

(4) $$\sim C_6H_4-O^- + CH_2\overset{O}{-}CH-CH_2-O-C_6H_4\sim$$

$$\rightarrow \sim C_6H_4-O-CH_2-\underset{}{\overset{O^-}{\overset{|}{C}}}H-CH_2-O-C_6H_4\sim$$

(5) $$\sim C_6H_4-O-CH_2-\overset{O^-}{\overset{|}{C}}H-CH_2-O-C_6H_4\sim + HO-C_6H_4\sim$$

$$\rightarrow \sim C_6H_4-O-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-CH_2-O-C_6H_4\sim + {}^-O-C_6H_4\sim$$

Quand les réactions de désactivation (3) et (5) sont complètes, l'épichlorhydrine se comporte comme monomère bifonctionnel. La réaction (3) est en elle-même très rapide et pratiquement toujours complète (à condition qu'il y ait une mole de soude pour une mole d'épichlorhydrine pouvant réagir). L'équilibre dans la réaction (5) est aussi normalement déplacé vers la droite en présence de groupements phénoliques.

Ainsi, la réaction entre le bisphénol A et l'épichlorhydrine en excès et en présence de la soude se présente, essentiellement, comme une polycondensation de deux monomères bifonctionnels en rapport non stœchiométrique. Pour le degré de polymérisation moyen en nombre du mélange réactionnel après disparition complète de groupements phénoliques l'expression générale ([4]) doit être valable :

(6) $$\overline{DP}_n = \frac{1+r}{1-r},$$

où le r est le rapport molaire initial du bisphénol A et de l'épichlorhydrine. La distribution pondérale du degré de polymérisation pour le même mélange réactionnel entier est donnée par l'expression ([4]) :

(7) $$w_x = x r^{(x-1)/2} \frac{(1-r)^2}{1+r},$$

où x prend uniquement des valeurs de nombres entiers impairs. Pour tenir compte du fait que le mélange réactionnel est toujours débarrassé de la fraction d'épichlorhydrine n'ayant pas réagi en fin de réaction

(8) $$w_1 = \frac{(1-r)^2}{1+r},$$

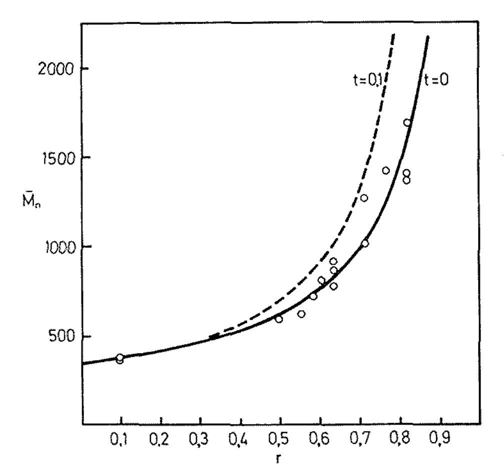
nous avons modifié ([3]) les expressions (6) et (7) et ainsi obtenu les expressions (9) et (10) valables pour les résines époxydes finales

(9) $$\overline{DP}'_n = \frac{\sum_{x=3}^{\infty} w_x}{\sum_{x=3}^{\infty} w_x/x} = \frac{1-w_1}{(1/\overline{DP}_n)-w_1} = \frac{3-r}{1-r},$$

(10) $$w'_x = \frac{w_x}{1-w_1} = x r^{(x-3)/2} \frac{(1-r)^2}{3-r}.$$

TABLEAU

Rapport molaire épichlorhydrine / bisphenol A	Rapport molaire soude / épichlorhydrine	Masse moléculaire (tonométrie) g/mole
10,00	0,205	356
10,00	0,205	363
2,00	0,94	586
1,80	1,04	617
1,70	1,10	716
1,65	1,14	806
1,57	1,00	773
1,57	1,10	861
1,57	1,20	909
1,40	1,34	1.010
1,40	2,00	1.268
1,30	2,00	1.417
1,22	1,12	1.359
1,22	1,12	1.682
1,22	1,12	1.398
1,10	2,00	2.490



En présence d'une concentration élevée d'ions alcoxyde, qui se produit d'autant plus que le pH du milieu réactionnel est plus grand et la concentration en groupement phénolique plus faible, les réactions d'ouverture anionique du cycle époxyde (2) et (4) sont suivies par la réaction de polymérisation anionique

$$(11)\quad \sim C_6H_4-O-CH_2-\underset{\substack{|\\ O^-}}{CH}-CH_2-O-C_6H_4\sim + CH_2\overset{O}{\frown}CH-CH_2$$

$$\rightarrow \sim C_6H_4-O-CH_2-\underset{\substack{|\\ O\\ |\\ CH_2-\underset{\substack{|\\ O^-}}{CH}-CH_2}}{CH}-CH_2-O-C_6H_4\sim$$

Dans ce cas l'épichlorhydrine se comporte comme monomère trifonctionnel. Le nombre de molécules est ainsi réduit et, par conséquent, la masse moléculaire du produit se trouve augmentée. Nous avons calculé le degré de polymérisation moyen en nombre comme fonction de la fraction molaire t de groupements hydroxyle secondaires ayant réagi selon le schéma ([11]) :

— nombre de molécules monomères mises en jeux $= 1 + r$;

— nombre de molécules d'épichlorhydrine n'ayant pas réagi $= (1-r)^2$;

— nombre de molécules monomères ayant réagi $= (1+r)-(1-r)^2 = r(3-r)$;

— nombre de réactions élémentaires (2)+(3) ou (4)+(5) $= 2r$;

— nombre de molécules d'épichlorhydrine ayant réagi $= 1-(1-r)^2 = r(2-r)$;

— nombre de résidus d'épichlorhydine dans la chaîne (non terminaux) portant des groupements hydroxyle secondaires $= r(2-r)\,[n/(2+n)] = r^2$;

— nombre de réactions élémentaires de polymérisation (11) $= tr^2$;

— nombre de molécules polymères formées $= r(3-r)-2r-tr^2 = r[1-r(1+t)]$:

$$\overline{\mathrm{DP}}''_n = \frac{3-r}{1-r(1+t)}. \tag{12}$$

Pour vérifier ces conclusions théoriques, nous avons effectué une série de synthèses de résines époxydes dans des conditions expérimentales habituelles : réaction entre le bisphénol A et l'épichlorhydrine à 100°C par l'addition de soude durant 1 h environ, suivie de l'élimination des excès de soude et d'épichlorhydrine. Les données pour cette série d'essais sont rassemblées dans le tableau. La figure représente les courbes théoriques (9) [identique à la courbe (12) pour $t=0$] et (12) (pour $t=0$, 1), ainsi que les points expérimentaux. On peut en conclure que la masse moléculaire des produits correspond bien aux expressions théoriques proposées ci-dessus. De plus, il apparaît que, dans les conditions habituellement utilisées, la part de groupements hydroxyle secondaires réagissant avec des cycles époxydes s'élève jusqu'à 10 pour cent molaires environ.

(*) Séance du 2 mai 1978.

([1]) H. Lee et K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 2-7.

([2]) W. G. Potter, *Epoxide Resins*, London Iliffe Books, 1970, p. 11.

([3]) M. S. Jaćović et M. Srebrić, *Troisième Congrès yougoslave de Chimie pure et appliquée*, Ljubljana, 12 au 17 juin 1972, *Livre des résumés*, p. VIII-78.

([4]) P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1877.

Faculté de Technologie et Métallurgie, Karnegijeva 4, Beograd
et *Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Njegoševa 12, Beograd, Yougoslavie.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fonctionnalité et structure des oligo-α-méthylstyryl-baryum obtenus par transfert électronique du baryum au monomère en milieu tétrahydrofuranne.* Note (*) de **Lydia Christmann-Lamande, Claude Mathis** et **Bernard François,** présentée par M. Georges Champetier.

La réaction de transfert électronique du baryum à l'α-méthylstyrène en milieu THF conduit à des oligomères mono- ou bicarbanioniques selon les conditions expérimentales. Les oligomères monocarbanioniques contiennent une fraction importante d'un dimère de structure

$$\begin{array}{cccc} & CH_3 & & CH_3 \\ & | & & | \\ CH_3- & C & -CH_2- & C^- \\ & | & & | \\ & C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array}$$

The electron transfer reaction from barium to α-methylstyrene in THF *leads to mono- or dicarbanionic oligomers depending on experimental conditions. The monocarbanionic oligomers contain an important amount of dimer having the structure*

$$\begin{array}{cccc} & CH_3 & & CH_3 \\ & | & & | \\ CH_3- & C & -CH_2- & C^- \\ & | & & | \\ & C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array}$$

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit la préparation d'oligomères « vivants » par action directe de baryum divisé sur une solution d'α-méthylstyrène dans le THF. On sait que le transfert électronique à partir des métaux alcalins conduit à la formation d'ions radicaux qui dimérisent rapidement. Les produits de la réaction sont donc, dans ce cas, des oligomères α, ω bicarbanioniques dont la structure a été définitivement établie par D. H. Richards et R. L. Williams ([2]) :

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & & & CH_3 \\ | & & & | \\ {}^-C & -CH_2- & CH_2- & C^- \\ | & & & | \\ C_6H_5 & & & C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{cccccc} CH_3 & & CH_3 & & & CH_3 \\ | & & | & & & | \\ {}^-C & -CH_2- & C & -CH_2- & CH_2- & C^- \\ | & & | & & & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 & & & C_6H_5 \end{array}$$

I (dimère) II (trimère)

$$\begin{array}{cccccccc} CH_3 & & CH_3 & & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & | & & & | & & | \\ {}^-C & -CH_2- & C & -CH_2- & CH_2- & C & -CH_2- & C^- \\ | & & | & & & | & & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 & & & C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array}$$

III (tétramère)

Les oligo-α-méthylstyryl-baryum — $(\alpha\,MS)_n Ba$ — préparés selon la méthode décrite précédemment ([1]) ont été utilisés comme amorceurs de la polymérisation du styrène ([3]). Les résultats obtenus ont montré que les chaînes de polystyryl-baryum ainsi préparés étaient monocarbanioniques [([4]), ([5])]. Il convenait donc de vérifier directement la surprenante

monofonctionnalité de ces (α MS)$_n$ Ba et d'en trouver une explication. Nous décrivons ici l'influence de la procédure expérimentale sur la structure et la fonctionnalité des oligomères formés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les préparations ont été effectuées à température ordinaire et suivant deux modes opératoires différents.

Dans une première méthode une solution diluée d'α-méthyl-styrène dans le THF ($\sim 10^{-2}$M) est filtrée sous vide à travers une couche de baryum en poudre d'environ 2 cm d'épaisseur. La solution carbanionique est recueillie dans une ampoule munie d'un joint fragile et que l'on peut isoler par scellement.

La seconde méthode est identique à celle utilisée lors des études précédemment publiées [(1), (3)]. Une dispersion de baryum ($\sim$ 1g) est agitée pendant quelques heures dans une solution d'α-méthylstyrène (100 cm^3 à 10^{-1}M dans le THF). La solution est ensuite filtrée sous vide.

Les oligomères ainsi obtenus sont ensuite protonés par addition de méthanol ou butylés par réaction sur du bromure de butyle normal avant d'être étudiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/MS modèle « LKB 9000 »). L'analyse quantitative des oligomères protonés d'une part, et mono- ou dibutylés d'autre part, permet de déterminer la proportion et la fonctionnalité de chaque oligomère. La comparaison des temps de rétention et des spectres de masse de ces produits avec ceux des produits modèle que nous avons synthétisés, ainsi qu'avec les résultats de Richards et Williams, nous a permis d'établir la structure des différents oligomères formés.

TABLEAU I

Analyse par CPG/MS *des oligomères de l'α-méthylstyrène*

	Dimères				Trimères			Tétramères		
Pic	D 1	D 2	D 3	D 4	5	6	7	8	9	10
Masse	236	238	238	266	352	354	356	470	472	474
Méthode 1 (% mole)	0	4,7	90,2	0	0	0	4,4	0	0	0,7
Méthode 2 (% mole)	9,5	28,1	1	13,4	3,6	4,4	0	17,6	22,4	0
Fonctionnalité	0	1	2	0	0	1	2	0	1	2

RÉSULTATS. — Les produits obtenus sont très différents selon la méthode de préparation utilisée. Nous avons reporté sur le tableau I les principaux pics observés en chromatographie en phase gazeuse. Les dimères sont bien séparés, les trimères et tétramères forment des massifs complexes qui peuvent être partiellement résolus en comparant les chromatogrammes des oligomères protonés et butylés.

Méthode 1. — La concentration en carbanions, déterminée par spectrophotométrie ultraviolet visible est d'environ 5.10^{-3} mole/l. L'essentiel des oligomères formés est constitué par un dimère bicarbanionique (D3) de structure 1 (90,2 % en mole).

En effet le temps de rétention de ce dimère protoné, ainsi que son spectre de masse (pic 2, tableau II), coïncident avec ceux du dimère que nous avons synthétisé par action d'une solution diluée d'α MS dans le THF sur un alliage sodium-potassium. De plus ces résultats sont en bon accord avec ceux de Richards et Williams. En CPG le dimère D 3 protoné par du méthanol se divise en deux pics mal séparés qui ont le même spectre de masse (isomères

optiques). Ces deux pics sont d'importance comparable dans le cas du dimère dipotassique alors que le premier est beaucoup plus important que le second dans le cas des dimères associés au baryum.

TABLEAU II

Proportions relatives des principaux fragments observés dans les spectres de masse des dimères

Pic (*m/e*)	91	103	105	119	120	133	143	221	236	238	266
D 1....	35	12,5	13,5	1	0	0	37,5	<u>100</u>	10	0	–
D 2....	37,5	5	28,5	<u>100</u>	35	2,5	0	0	0	4	–
D 3....	12,5	4,5	<u>100</u>	2	3	0,75	0	0	0	13	–
D 4....	76	5	13,5	<u>100</u>	11,5	52,5	0	0	0	0	1,5

Un autre dimère (D 2) est présent en faible proportion (4,7 %), cet oligomère est monocarbanionique. Ce dimère, qui après protonation a la même masse moléculaire que le dimère D 3, présente cependant un spectre de masse très différent (pic 3, tableau II). Nous avons identifié sa structure en le comparant au produit d'addition d'un motif α MS sur du cumyl-potassium. Ce produit, une fois protoné, présente le même temps de rétention en CPG et le même spectre de masse que le dimère D 2 associé au baryum. La structure de ce dernier est donc

$$\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & & CH_3 & \\ & & | & & & | & \\ CH_3 & - & C & - & CH_2 - & C^- & \quad D\,2 \\ & & | & & & | & \\ & & C_6H_5 & & & C_6H_5 & \end{array}$$

En plus de ces dimères il se forme une faible proportion de trimères et tétramères bicarbanioniques. Au total l'ensemble des oligomères est donc à 95,3 % bicarbanionique, c'est-à-dire que seuls 2,4 % des carbanions sont portés par des chaînes monocarbanioniques.

Méthode 2. — Dans ce cas la solution carbanionique présente un maximum d'absorption situé à 352 nm. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse montre qu'à chaque degré de polymérisation correspondent plusieurs pics, le DP maximum ne dépassant pas 4.

En CPG les dimères présentent deux pics importants : le premier correspond à un dimère insaturé D 1 (masse 236) et inactif (fonctionnalité 0). Le second, qui est le produit le plus abondant dans le mélange, correspond au dimère monocarbanionique de structure « anormale » D 2. Le dimère normal D 3 n'existe qu'en très faible proportion (~ 1 %). On relève l'existence d'un pic de dimension appréciable qui correspond à un oligomère inactif de masse 266 (D 4). L'examen de son spectre de masse (tableau II, pic 4) permet de lui attribuer la structure :

$$\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & & CH_3 & \\ & & | & & & | & \\ CH_3 & - & C & - & CH_2 - & C & - CH_2 - CH_3 \quad D\,4 \\ & & | & & & | & \\ & & C_6H_5 & & & C_6H_5 & \end{array}$$

Nous avons synthétisé ce produit en désactivant avec du bromure de méthyle le produit d'addition d'un α MS sur du cumyl-potassium. Les temps de rétention et les spectres de masse de ce composé modèle et du produit D 4 sont identiques.

Les trimères et tétramères protonés forment des massifs complexes. La réaction avec le bromure de butyle permet de séparer complètement les produits « vivants » et inactifs. Par comparaison avec des produits modèles obtenus à partir d'oligo-α-méthylstyryl-disodiques désactivés selon le même processus, nous avons pu déterminer la fonctionnalité des oligomères « vivants ». Aucun trimère ou tétramère bicarbanionique n'est mis en évidence. Une partie de ces oligomères est monocarbanionique et comporte une double liaison, l'autre fraction est inactive et les masses moléculaires déterminées correspondent à des oligomères doublement insaturés.

L'ensemble des oligomères « vivants » de ce mélange comporte donc 2 % de molécules bicarbanioniques et 98 % de molécules monocarbanioniques, la moitié de ces derniers étant constituée par le dimère monocarbanionique de structure « anormale » D 2.

Le mécanisme de formation de ces produits sera discuté dans une prochaine publication.

M. G. Teller a contribué à l'analyse de nos produits par CPG/MS au Laboratoire de Chimie organique de l'Institut de Chimie de Strasbourg.

(*) Séance du 2 mai 1978.

(¹) L. Christmann-Lamande, R. Nuffer et B. François, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1145.
(²) D. H. Richards et R. L. Williams, *J. Polym. Sc.*, 1973, p. 89.
(³) C. Mathis, L. Christmann-Lamande et B. François, *Makromol. Chem.*, 176, 1975, p. 931.
(⁴) B. de Groof, M. Van Beylen et M. Szwarc, *Macromol.*, 8, (4), 1975, p. 397.
(⁵) C. Mathis et B. François, *J. Polym. Sc.* (sous presse).

Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S., 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude du système trifluorure d'antimoine-thiourée : caractérisation de* $(NH_2)_2CS$, SbF_3 *et* $[(NH_2)_2CS]_2$, SbF_3. Note (*) de **Marie Bourgault** et **Robert Fourcade,** présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude du binaire SbF_3-thiourée a permis de mettre en évidence deux composés d'addition moléculaire $(NH_2)_2CS$, SbF_3 et $[(NH_2)_2CS]_2$, SbF_3 dont les constantes de maille ont été déterminées par radiocristallographie. Les spectres de vibrations infrarouge montrent que la coordination s'effectue par l'intermédiaire de liaisons Sb-S.

The study of the binary $SbF_3(NH_2)_2CS$ *shows two molecular adduct compounds* $(NH_2)_2CS$, SbF_3 *and* $[(NH_2)_2CS]_2$, SbF_3. *Crystallographic parameters were determined by X ray diffraction study. Infrared spectra show that the coordination is done by* Sb-S *bonds.*

Le comportement acide de Lewis du trifluorure d'antimoine est à présent bien connu, l'importance de son rôle de catalyseur dans la chimie organique n'est plus à démontrer. Les réactions de SbF_3 avec les ions F^- ont été très étudiées et conduisent à l'obtention de nombreux complexes [(1), (2) et références citées].

Les interactions de SbF_3 avec des coordinats organiques neutres ou chargés ont été par contre assez peu étudiées, on note cependant l'étude sur les séries SbF_3L_2 ou $SbF_3L'H_2O$ [(3), (4)], L et L' étant des coordinats organiques neutres azotés ou oxygénés, ainsi que celles sur les complexes $M_2C_2O_4(SbF_3)_2$ (5); dans cette dernière série nous avons pu mettre en évidence des interactions électrostatiques entre la double liaison π des groupements CO_2 et la paire électronique libre E sur la couche de valence de SbF_3 (6). Afin de préciser la nature de ces interactions Π-E nous avons étudié le système SbF_3-$(NH_2)_2CS$. Nous présentons ici les techniques de préparation, les résultats de l'étude radiocristallographique ainsi que les spectres de vibrations infrarouge.

PRÉPARATION ET ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les mélanges SbF_3 thiourée sont effectués dans une solution HF H_2O à 40 % en HF; des échantillons dont la composition molaire varie de 10 en 10 % ont été préparés. Après évaporation de la solution, le solide résiduel est analysé par diffractométrie des poudres aux rayons X.

Deux phases nouvelles ont ainsi pu être isolées et caractérisées, elles correspondent respectivement à l'addition d'une ou de deux molécules de thiourée à une molécule de trifluorure d'antimoine. Les dosages du fluor et de l'antimoine confirment les formules : $(NH_2)_2CS$, SbF_3 et $[(NH_2)_2CS]_2$, SbF_3.

TABLEAU I

Composé système cristallin groupe d'espace	$(NH_2)_2CS$, SbF_3 monoclinique P_c ou $P_{2/c}$	$[(NH_2)_2CS]_2$, SbF_3 monoclinique $P_{2_1/c}$
a	4,628 Å	8,464 Å
b	8,153 Å	15,375 Å
c	7,933 Å	8,440 Å
β	95,51°	117,98°
V	297,9 Å³	969,8 Å³
ρ_{exp}	2,81 g/cm³	2,25 g/cm³
ρ_{th}	2,84 g/cm³	2,265 g/cm³
Z	2	4

TABLEAU II

$(NH_2)_2C = S, SbF_3$

h k l	d_{mes} (Å)	d_{calc} (Å)	I_r
0 1 0	8,15	8,132	73
0 1 1	5,67	5,663	100
1 0 0	4,60	4,618	43
0 2 0	4,07	4,071	10
1 1 0	4,01	3,997	16
0 0 2	3,948	3,944	73
1 1 1	3,703	3,697	50
0 2 1	3,622	3,617	70
0 1 2	3,553	3,550	17
1 1 1	3,461	3,483	43
−1 0 2	3,151	3,144	17
1 2 0	3,053	3,047	7
−1 1 2	2,939	2,937	8
−1 2 1	2,910	2,917	53
1 0 2	2,865	2,862	85
0 2 2	2,836	2,830	3
1 2 1	2,788	2,783	20
0 3 0	2,718	2,712	10
1 1 2	2,701	2,700	17
0 3 1	2,570	2,568	10
0 1 3	2,505	2,503	20
−1 2 2	2,493	2,495 9	9
1 2 2	2,344	2,344	5
1 3 0	2,341	2,339	10
2 0 0	2,303	2,302	13
−1 1 3	2,290	2,294	4
−1 3 1	2,275	2,270	14

TABLEAU III

$2 (NH_2)_2C = S, 1 SbF_3$

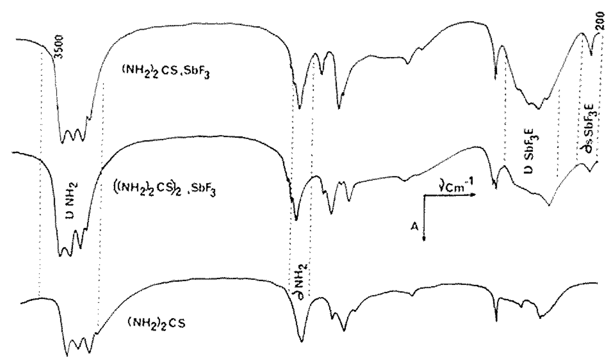
h k l	d_{mes} (Å)	d_{calc} (Å)	I_r
0 2 0	7,68	7,688	75
1 0 0	7,45	7,455	100
1 1 0	6,70	6,707	97
1 2 0	5,25	5,350	92
1 0 −2	4,22		
0 3 1	4,22	4,227	10
1 3 0	4,22		
1 1 −2	4,07	4,099	31
0 4 0	3,84	3,847	8
2 0 0	3,727	3,729	10
1 2 −2	3,705	3,702	17
2 2 −1	3,698		
2 0 −2	3,622	3,624	56
2 1 0	3,622		
2 1 −2	3,525	3,525	26
0 4 1	3,418	3,418	50
2 2 0	3,354	3,354	73
2 2 −2	3,277	3,283	11
1 3 −2	3,262	3,265	18
2 3 0	3,014	3,015	64
1 1 2	2,800	2,803	15
1 1 −3	2,744	2,744	7
1 2 2	2,671	2,671	14
1 2 −3	2,622	2,617	4
3 2 −1	2,615	2,612	6
3 2 −2	2,587	2,584	5
1 3 2	2,489		
2 3 1	2,487	2,488	7
1 5 −2	2,487		
3 1 0	2,453	2,452	14
1 3 −3	2,450		
2 3 −3	2,425		
0 6 1	2,424	2,422	7
1 6 0	2,423		
3 3 −2	2,421		
2 5 0	2,372	2,370	27
0 2 3	2,370		
3 2 −3	2,304	2,302	18
1 4 2	2,288	2,289	12
1 4 −3	2,287		

Les cristaux sont incolores et légèrement hygroscopiques. Leur étude radiocristallographique a été effectuée sur monocristal, à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison et utilisant le rayonnement K_α du cobalt.

Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide des données des diffractogrammes de poudre. Les masses volumiques ont été déterminées par pycnométrie avec immersion dans le tétrachlorure de carbone à 20°C. Le tableau I rassemble les données radiocristallographiques relatives à ces deux composés.

Nous avons réuni dans les tableaux II et III les indexations des différentes raies observées sur les diffractogrammes de poudre, les distances interréticulaires observées et calculées ainsi que les intensités relatives pour chaque plan.

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION INFRAROUGE. – Nous avons rassemblé sur la figure les spectres des deux complexes isolés ainsi que celui de la thiourée. Sans effectuer d'attribution exhaustive des vibrations observées, on peut remarquer la grande similitude des spectres



des complexes formés, entre eux d'une part, et avec celui de la thiourée d'autre part. Les vibrations de valence SbF entre 500 et 600 cm^{-1} indiquent la présence d'un motif SbF_3 mécaniquement isolé donc de trois distances SbF courtes; ceci est confirmé par la présence de la bande à 290 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation du groupement SbF_3 pyramidal (⁷).

Les vibrations de la thiourée sont comme nous l'avons signalé faiblement affectées par la complexation si l'on excepte les dédoublements observés sur les vibrations inhérantes aux groupements NH_2 (δNH_2/1 650 cm^{-1}) ainsi que dans la vibration ρNH_2 à 700 cm^{-1}; ces faibles modifications indiquent la présence de deux environnements différents pour les groupements NH_2 mais excluent la complexation par l'intermédiaire d'un atome d'azote conduisant à :

$$S=C\begin{cases}\overset{+}{N}H_3 \\ \overset{-}{N}-SbF_3 \\ \quad| \\ \quad H\end{cases}$$

$(NH_2)_2CS$, SbF_3 et $[(NH_2)_2CS]_2$, SbF_3 sont donc constitués par la formation de liaisons Sb-S vraisemblablement longues puisqu'elles n'affectent pas notablement les vibrations de l'entité SbF_3. L'étude structurale par rayons X sur monocristal est actuellement en cours sur le composé 1.1, elle devrait confirmer ces conclusions.

(*) Séance du 13 mars 1978.

(¹) L. KOLDITZ, *Halogen Chemistry*, Academic Press, Londres, 2, 1967, p. 149.

(²) R. FOURCADE, *Thèse*, Montpellier, 1975.

(³) F. PETILLON, J. E. GUERCHAIS, J. C. DEWAN et A. J. EDWARDS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1976, p. 167.

(⁴) J. C. DEWAN, A. J. EDWARDS, J. E. GUERCHAIS, F. PETILLON et J. C. S. DALTON, 1975, p. 2295.

(⁵) P. ESCANDE, D. TICHIT, B. DUCOURANT et R. FOURCADE, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 927.

(⁶) P. ESCANDE, D. TICHIT, B. DUCOURANT, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, *Ann. de Chim. Sc. des Mat.* (à paraître).

(⁷) B. DUCOURANT, B. BONNET, R. FOURCADE et G. MASCHERPA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 1089.

Université du Languedoc, Laboratoire des Acides minéraux, place Eugène-Bataillon, 34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de trois antimonates de strontium.*
Note (*) de **Abdol Ali Alemi** et **Robert Renaud,** présentée par M. Gaston Charlot.

A l'état solide, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 réagit avec l'oxyde de strontium SrO pour former un nouvel antimonate (III) de strontium $Sb_6O_{10}Sr$. Dans certaines conditions, l'oxyde de strontium peut se combiner avec l'oxyde d'antimoine Sb_2O_4 pour donner des composés mixtes comportant les deux valences III et V de l'antimoine. Deux composés de ce type $SrSb_2O_5$ et $SrSb_4O_9$ ont été préparés et étudiés.

In the solid state, antimony oxide Sb_2O_3 *reacts with strontium oxide* SrO *to give a new strontium antimonate* (III) $Sb_6O_{10}Sr$. *Under certain conditions strontium oxide can react with* Sb_2O_4 *to give mixed compounds involving the* III *and* V *oxidation states of antimony. Two such compounds:* $SrSb_2O_5$ *and* $SrSb_4O_9$ *have been prepared and investigated.*

Dans le cadre de nos recherches sur les oxydes d'antimoine, nous avons étudié les différentes réactions possibles à l'état solide entre les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_4 et l'oxyde de strontium SrO. Ces travaux nous ont permis d'identifier un nouvel antimonate III de strontium en plus des différents composés déjà signalés [(1) à (4)]. En outre, par modification des conditions opératoires, il nous a été possible de préparer deux composés mixtes : $SrSb_2O_5$ et $SrSb_4O_9$ qui comportent les deux valences III et V de l'antimoine.

I. L'ANTIMONATE $SrSb_6O_{10}$. — Wanmaker et coll. (1) avaient mis en évidence deux antimonates $SrSb_2O_4$ et $Sr_2Sb_2O_5$ par synthèse directe de SrO et de Sb_2O_3 à 800° sous argon. En augmentant les proportions de Sb_2O_3 la même réaction ne conduit qu'à un mélange de différents composés, tandis que le chauffage sous vide dynamique pendant 2 h à 400°, puis pendant 6 h à 1 000°, du mélange de poudres $SrCO_3 + 3\ Sb_2O_3$ permet d'obtenir un nouveau composé : $SrSb_6O_{10}$. Cet antimonate III de strontium se décompose avant fusion, son spectre de rayons X a pu être déterminé mais non indexé (tableau I).

TABLEAU I

d (Å)	Int. (%)	*d* (Å)	Int. (%)
4,580	14	1,702	29
3,698	12	1,651	8
3,569	6	1,633	23
3,304	70	1,572	9
3,146	100	1,431	5
2,871	26	1,377	5
2,754	39	1,302	7
2,018	15	1,265	11
1,985	49	1,241	6
1,882	13	1,225	4
1,722	13	1,174	4

II. L'ANTIMONATE $SrSb_2O_5$. — Ce composé est préparé, à l'état solide, par réaction entre l'oxyde d'antimoine et le carbonate de strontium, à 1 000° sous vide dynamique pendant 48 h.

La réaction $SrCO_3 + Sb_2O_4 \rightarrow SrSb_2O_5 + CO_2$ conduit à un composé très stable jusqu'à 1 600° et insoluble dans les bases et les acides.

Le spectre infrarouge de $SrSb_2O_5$ est caractéristique des composés à valence mixte du type Sb_6O_{13} [(5), (6)] avec deux bandes très larges dont le maximum d'absorption se situe à 700 et à 450 cm^{-1}. Le spectre de rayons X de ce composé qui peut s'écrire $SrSb^{V}Sb^{III}O_5$ a été déterminé (tableau II).

TABLEAU II

d (Å)	Int. (%)	*d* (Å)	Int. (%)
6,205	8	1,624	25
5,307	8	1,622	18
3,729	6	1,598	20
3,179	17	1,593	14
3,097	100	1,576	13
3,035	86	1,569	12
2,682	41	1,546	10
2,597	21	1,541	8
2,151	2	1,515	8
2,060	3	1,510	6
1,989	2	1,408	2
1,923	6	1,339	6
1,864	57	1,336	4
1,819	3	1,297	4
1,779	3	1,294	4
1,760	4		

III. L'ANTIMONATE $SrSb_4O_9$. — En augmentant la proportion de Sb_2O_4 dans le mélange précédent, l'analyse radiocristallographique révèle la présence d'un nouveau composé qui peut être isolé lorsque le mélange atteint la composition $2\,Sb_2O_4 + SrCO_3$. Ce composé, préparé également à 1 000° pendant 8 h sous vide dynamique, est toujours insoluble dans les bases et les acides, mais se décompose à partir de 1 050°.

TABLEAU III

d (Å)	Int. (%)	*d* (Å)	Int. (%)
5,387	35	1,523	12
4,5807	7	1,481	4
3,490	100	1,408	5
2,682	13	1,342	2
2,634	43	1,325	7
2,365	22	1,316	6
2,103	23	1,279	2
1,882	44	1,245	5
1,691	9	1,233	5
1,682	14	1,196	4
1,666	8	1,178	6
1,646	20		

De même que pour le précédent composé, le spectre infrarouge est caractérisé par deux bandes très larges (600 et 350 cm^{-1}) mais qui présentent toutefois un déplacement par rapport aux valeurs habituelles. Cet antimonate III antimonate V de strontium $SrSb^{III}Sb_2^{V}O_9$ a un spectre de rayons X caractéristique qui a pu être déterminé (tableau III).

Cette étude a donc mis en évidence l'existence de trois nouveaux antimonates de strontium dont deux composés mixtes. Ce travail est poursuivi dans diverses voies afin de rechercher des composés similaires dans le cas du baryum.

(*) Séance du 8 mai 1978.

(1) W. L. Wanmaker, A. H. Hoekstra et J. G. Verriet, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 86, 1967, p. 537.
(2) W. W. Coffeen, *J. Amer. Cer. Soc.*, 39, 1956, p. 154.
(3) A. Bystrom, *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, 18 A, 1944, p. 21.
(4) A. Magneli, *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, 15 B, 1941, p. 3.
(5) N. Zenaidi, R. Renaud et F. A. Josien, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 1029.
(6) J. M. Colin, *Thèse*, Paris, 1971, CEA R 4214.

Laboratoire de Physicochimie des Solutions,
Université Paris-VI, 8, *rue Cuvier*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des cyanures alcalins sur la chloracétone : isolement d'une énaminocétone*. Note (*) de **Hervé Galons, Claude Combet-Farnoux, Jean-François Girardeau** et **Marcel Miocque,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La monochloracétone réagit avec les cyanures alcalins pour former l'énaminocétone dihydrofurannique **3** et non le dinitrile tétrahydrofurannique **2** précédemment décrit : la structure, établie par l'étude spectrographique, est en accord avec la réactivité de ce composé. Un mécanisme est proposé pour sa formation.

The reaction of alkali cyanides with chloroacetone is reinvestigated; an enaminoketone is obtained in good yield. It gives salts and is cleaved in alkaline medium. A mechanism is proposed.

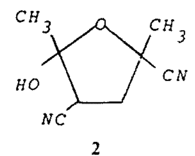
L'action des nucléophiles sur les cétones α-halogénées se limite rarement à une banale substitution, mais connaît souvent des évolutions intéressantes sur le plan de la synthèse. Poursuivant le travail entamé dans ce domaine [(1), (2), (3)], nous avons été amenés à reprendre l'étude d'un cas pourtant fort simple : l'action des cyanures alcalins sur la monochloracétone. Nos observations font l'objet de la présente Note.

Les premières recherches concernant cette réaction (4) concluent à la formation attendue du β-cétonitrile **1** :

$$CH_3-CO-CH_2Cl \xrightarrow{KCN} CH_3-CO-CH_2-C\equiv N$$

1

Ces résultats sont toutefois démentis par les travaux de Justoni et Terruzzi [(5) à (8)] qui isolent, dans la même réaction, un composé de formule brute $C_8H_{10}N_2O_2$ auquel ils attribuent une structure de dinitrile tétrahydrofurannique **2** :



2

Lorsque nous avons opposé la monochloracétone (1 mole) au cyanure de sodium ou de potassium (1 mole), en solution aqueuse et à température ambiante, nous avons effectivement isolé avec un rendement élevé (90-95 %) un solide dont la formule brute $C_8H_{10}N_2O_2$ était prouvée par l'analyse centésimale et la spectrographie de masse ($M^{+\cdot} = 166$). Une étude spectrographique détaillée, confirmée par la réactivité de ce composé, nous a toutefois conduits à lui attribuer une structure différente de **2**, celle d'une énaminocétone **3** :

H2N O CH3 CN CH3-C(=O)

3

Le spectre infrarouge présente notamment de larges bandes à 3 155, 3 215, 3 262 et 3 360 cm^{-1} (liaisons O-H ou N-H) et une importante absorption à 1 660 cm^{-1} compatible avec une fonction cétone α-éthylénique. Cette hypothèse fonctionnelle est confirmée par la spectrographie ultraviolette ($\lambda_{max} = 290$ nm, $\varepsilon = 26\,000$). Le spectre de ^1H RMN ($CDCl_3$, TMS) comporte les signaux suivants : $1,80.10^{-6}$ (s, 3 H); $2,02.10^{-6}$ (s, 3 H); $3,18.10^{-6}$ et $3,52.10^{-6}$ (2 protons A et B, $J_{AB} = 14$ Hz); $6,80.10^{-6}$ (s large, 2 H échangeables). Le spectre de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, TMS) est également compatible avec la structure **3** : il comporte notamment (tableau) un signal à $119,7.10^{-6}$, caractéristique du groupement nitrile [9] : l'absence d'absorption infrarouge due à cette fonction ne saurait donc être considérée comme dirimante, ce d'autant moins que l'absence de la bande nitrile en infrarouge a déjà été signalée pour des éthers de cyanhydrine [10].

TABLEAU

(a)	26,4	(q)
(b)	27,6	(q)
(c)	41,4	(t)
(d)	78,5	(s)
(e)	85	(s)
(f)	119,7	(s)
(g)	165,2	(s)
(h)	192	(s)

La réactivité du composé **3** est en accord avec la structure proposée :

— en milieu anhydre, l'action des hydracides gazeux (HCl, HBr) conduit à des sels stables, ce qui est incompatible avec la structure **2**;

— le composé **3**, agité avec de la soude diluée, s'y dissout rapidement à froid : le traitement de cette solution par l'éther permet d'extraire le nitrile dicétonique **4**. La formation de ce composé, déjà décrit par Justoni [7], peut s'expliquer par l'attaque de la base sur l'imine **3'**, tautomère de **3**, avec développement d'un processus concerté :

3'

4

Un premier mécanisme simple peut être proposé pour rendre compte de la formation de l'énaminocétone **3** : formation du β-cétonitrile **1** et du carbanion **1'** correspondant;

condensation de celui-ci avec une autre molécule de chloracétone pour former la dicétone **4**, puis la cyanhydrine **5** qui se cyclise en **3'**, stable sous sa forme énamine **3** :

$$CH_3-CO-CH_2Cl \xrightarrow{\overset{\ominus}{CN}} [1] \rightleftarrows \left[CH_3-CO-\overset{\ominus}{C}H-C\equiv N\right]$$

1'

$$[1'] + CH_3-CO-CH_2Cl \longrightarrow 4 \xrightarrow{\overset{\ominus}{CN}} \left[CH_3-CO-CH(C\equiv N)-CH_2-C(CN)(O^{\ominus})-CH_3\right]$$

5

$$\downarrow HOH$$

$$HO^{\ominus} + 3' \rightleftarrows 3.$$

Toutefois, une deuxième possibilité doit être examinée : formation initiale de l'époxyde **6** qui, attaqué ensuite par l'anion **1'**, serait également susceptible d'engendrer **5** :

$$CH_3-CO-CH_2Cl \xrightarrow{NaCN} \left[CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{C(C\equiv N)-CH_2}\right] \xrightarrow{1'} [5]$$

6

Il est difficile d'exclure avec certitude l'une des deux séquences proposées, dans la mesure où nous n'avons pu ni isoler, ni reproduire, les intermédiaires **1** et **6** invoqués. Toutefois, les éléments suivants sont en faveur de l'intervention du premier mécanisme :

(1) si à une solution aqueuse refroidie de cyanure de sodium on ajoute de la monochloracétone, on peut observer en ^1H RMN les signaux dus à l'intermédiaire **4** :

- singulet, $\delta = 2{,}19 \,.\, 10^{-6}$ (3 H);
- singulet, $\delta = 2{,}43 \,.\, 10^{-6}$ (3 H);
- doublet, $\delta = 3{,}11 \,.\, 10^{-6}$, $J = 5$ Hz (2 H);
- triplet, $\delta = 3{,}88 \,.\, 10^{-6}$, $J = 5$ Hz (1 H);

(2) l'intermédiaire **4**, facile à obtenir à partir de l'énaminocétone **3** réagit avec le cyanure dans les mêmes conditions que la monochloracétone, pour former **3**.

(*) Séance du 8 mai 1978.

(¹) M. Miocque, C. Combet-Farnoux, J.-F. Girardeau et H. Galons, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 469.

(²) H. Galons, J.-F. Girardeau, C. Combet-Farnoux et M. Miocque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 936.

(³) H. Galons, *Thèse de Doctorat d'État en Pharmacie*, Paris, 1976.

(⁴) A. E. Matthews et W. R. Hodginson, *Chem. Ber.*, 15, 1882, p. 2679.

(⁵) R. Justoni, *Gazz. Chim. Ital.*, 69, 1939, p. 378.

([6]) R. JUSTONI, *Gazz. Chim. Ital.*, 71, 1941, p. 41.
([7]) R. JUSTONI, *Gazz. Chim. Ital.*, 71, 1941, p. 375.
([8]) R. JUSTONI et M. TERRUZZI, *Gazz. Chim. Ital.*, 78, 1948, p. 155 et p. 166.
([9]) J. B. STOTHERS, *Carbon*-13 *NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972, p. 306.
([10]) B. CAZES et S. JULIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 925 et p. 931.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Pharmacie, rue Jean-Baptiste-Clément, 92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés physiques des (hydroxyphényl-2) sulfures.* Note (*) de **Mohamed El Maoui**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons synthétisé l'(hydroxyphényl-2)-phényl sulfure I et l' (hydroxyphényl-2)-tétrahydro-furfuryl sulfure II, ce dernier semble être un composé nouveau. Nous avons ensuite montré que leur pK de dissociation acide est respectivement de 8,93 et de 9,16 et que leur solubilité dans l'eau s'élève à $0{,}414 \cdot 10^{-3}$ mole/l pour le premier et $6{,}36 \cdot 10^{-3}$ mole/l pour le second. Ils sont surtout solubles dans le tétrachloro-1.1.2.2 éthane, dans l'acétate de pentyle et dans l'octanol-1 dans lesquels ils sont dimères à une concentration de 0,02 mole/l. A cette même concentration, ils sont monomères dans le benzène.

We describe in this paper the synthesis of phenyl-(2-hydroxyphenyl) sulfide: I, *and of tetrahydrofurfuryl-(2-hydroxyphenyl) sulfide:* II. *The latter seems to be a new compound. The physical properties which play a part in the liquid extraction of common metals are also given. The* pk_{HA} *of the two ligands are found to be* 8.93 *for* I *and* 9.16 *for* II. *The water solubilities are respectively equal to* 0.414×10^{-3} mole/l *and* 6.36×10^{-3} mole/l. *The two compounds are especially soluble in* 1,1,2,2-*tetracloroethane, pentyl acetate and* 1-*octanol in which they are dimeric at the concentration of* 0.02 mole/l. *At the same concentration they are monomeric in benzene.*

INTRODUCTION. — Les (hydroxyphényl-2) sulfures ont une structure favorable à la chélation et à l'extraction des métaux mais il semble qu'ils n'aient jamais encore été utilisés à cette fin.

S OH I

S CH_2 O OH II

Le phényl (hydroxyphényl-2) sulfure I a déjà été synthétisé [(1)-(4)], mais aucune autre étude, hormis celle concernant son comportement bactériologique (3), ne semble avoir été effectuée. Le tétrahydrofurfuryl-(hydroxyphényl-2) sulfure ne semble pas avoir été synthétisé.

Nous décrivons la synthèse de ce dernier composé et nous déterminons, pour les deux réactifs, les constantes physiques susceptibles d'intervenir lors de l'extraction des métaux.

I. SYNTHÈSES DU PHÉNYL-(HYDROXYPHÉNYL-2) SULFURE **I** ET DU TÉTRAHYDROFURFURYL (HYDROXYPHÉNYL-2) SULFURE **II**. — Le composé I a été synthétisé à la fois selon la méthode de Ziegler [(3), (5)] et selon la méthode de Bourgeois et Huber (4). Les produits obtenus par les deux méthodes sont identiques; ils bouent à 119°C sous 1 Torr et à 130°C sous 2 Torr. Le groupe hydroxyle est représenté en infrarouge par une bande étroite à 3 420 cm^{-1}.

Le composé II a été synthétisé à partir de l'amino-2 thiophénol et du bromure de tétrahydrofurfuryle selon le mode opératoire suivant : 125 g d'amino-mercaptophénol sont mélangés avec 250 ml de méthanol et 40 g de soude. Quand celle-ci est entièrement dissoute, on refroidit l'ensemble au bain de glace et on ajoute goutte à goutte 165 g de bromure fraîchement distillé. La solution est ensuite mise au reflux. Au bout de 1 h on chasse le solvant. Puis on ajoute de l'eau pour dissoudre le NaBr formé. Deux phases apparaissent. La phase aqueuse est extraite avec l'éther. Le mélange de cet extrait et de la phase organique est séché avec Na_2SO_4, concentré et distillé sous vide : $É_1 = 137°C$, $É_2 = 141°C$.

La formation de l'amine s'effectue avec un rendement de 84 %. Le composé II est ensuite obtenu avec un rendement de 42 % en diazotant l'amine selon le mode habituel. C'est un liquide jaune qui distille à 131-132°C sous 3 Torr et dont le spectre infrarouge révèle une bande étroite correspondant à OH et se trouvant à 3 420 cm^{-1}.

Analyse élémentaire : Cal. (%), C, 63; H, 6,67; S, 15,25; Trouvé (%), C, 62,94; H, 6,53; S, 15,80.

II. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSÉS I ET II. — 1° *Détermination des* pK_{HA}. — Les pK de dissociation acide ont été déterminés par spectrophotométrie ultraviolette. On prépare un certain nombre de solutions en ajoutant 2 ml d'une solution aqueuse 5.10^{-4} molaire de I ou de II à 18 ml d'une solution tampon obtenue à partir du borax et de l'acide chlorhydrique ou du borax et de la soude. On compare ensuite les extinctions E de ces solutions à celle de la forme moléculaire du réactif E_M (extinction d'une solution très acide où le composé n'est pas du tout dissocié), et à celle de la forme anionique E_A (extinction d'une solution très basique où le composé est entièrement dissocié). Cette comparaison se fait à la longueur d'onde pour laquelle E_A et E_M sont les plus éloignées possible.

Le pK de l'acide est alors donné par la formule suivante :

$$pK_{HA} = pH + \log \frac{E_A - E}{E - E_M}.$$

Les résultats suivants ont été obtenus en utilisant une longueur d'onde de 305 nm pour le composé I et de 307 nm pour le composé II.

TABLEAU I

pH	PK_{HA} (I)	PK_{HA} (II)
8,70	8,914	9,065
8,80	8,918	–
8,90	8,946	9,085
9,00	8,940	–
9,10	8,964	9,190
9,30	–	9,211
9,50	–	9,175
9,70	–	9,282

$pK_{HA}(I) = 8{,}93 \pm 0{,}04$; $pK_{HA}(II) = 9{,}16 \pm 0{,}08$.

2° *Solubilités dans l'eau.* — Les solubilités dans l'eau ont été obtenues en dosant par spectrophotométrie ultraviolette des solutions aqueuses saturées en réactifs. Les longueurs d'ondes de mesures sont de 275 nm pour I et 286 nm pour II.

TABLEAU II

Réactif	S (g/l)	S (mole/l)
I	0,083	$0{,}414.10^{-3}$
II	1,335	$6{,}36.10^{-3}$

Il apparaît donc que II est beaucoup plus soluble dans l'eau que I; celà est dû à l'affinité très marquée du groupe tétrahydrofuranne envers l'eau.

3° *Coefficients de partages.* — Les coefficients de partages sont obtenus en agitant pendant 30 mn un volume de 10 ml d'une solution 0,02 molaire du réactif dans un diluant donné avec 10 ml d'eau préalablement saturée par ce diluant. La phase aqueuse est ensuite séparée puis dosée par spectrophotométrie ultraviolette en prenant comme référence l'eau saturée par le diluant.

Les résultats sont donnés dans le tableau III. L'erreur relative observée est de l'ordre de 5 % pour les faibles coefficients de partages (inférieurs à 1 000), elle augmente rapidement quand le coefficient de partage augmente.

TABLEAU III

Diluant	D_I	D_{II}
Tétrachloro-1.1.2.2 éthane.......	3 070	951
Acétate de pentyle..............	1 750	302
Octanol-1......................	1 330	205
Toluène........................	780	190
Benzène........................	740	180
Trichloréthylène................	280	170
Tétrachloro-1.1.2.2 éthane.......	125	88
n-heptane......................	65	34

4° *Masses molaires.* — Les masses molaires des réactifs 0,02 molaires dans certains diluants ont été déterminées par la méthode de Signer ([6]) modifiée par Clark ([7]). Dans le cas du benzène, les résultats ont été vérifiés par des mesures cryoscopiques. Le tableau IV rassemble le résultats obtenus et indique les températures et pressions utilisées en appliquant la méthode de Signer.

TABLEAU IV

Diluant	Pression (Torr)	Température (°C)	I	II
Benzène........................	18	25	Monomère	Monomère
Octanol-1......................	6	140	Dimère	Dimère
Acétate de pentyle..............	6	75	Dimère	Dimère
Tétrachloro-1.1.2.2 éthane.......	6	90	Dimère	Dimère

CONCLUSION. — Le phényl-(hydroxyphényl-2) sulfure et le tétrahydrofurfuryl-(hydroxyphényl-2) sulfure ont des pK de dissociation acide et des solubilités dans l'eau et dans les diluants compatibles avec une utilisation en extraction liquide liquide.

(*) Séance du 23 janvier 1978.

([1]) H. S. HOLT et E. E. REID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, n° 2, 1924, p. 333.
([2]) J. O. TILEK, J. URBAN et M. PROTIVA, *Chem. Abst.*, 45, 577C.
([3]) G. E. HILBERT et T. B. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, n° 1, 1929, p. 526.
([4]) E. BOURGEOIS et P. HUBER, *Rec. Trav. Chim.*, 31, 1912, p. 28 et 33.
([5]) ZIEGLER, *Chem. Ber.*, 23, n° 2, 1890, p. 469.
([6]) R. SIGNER, *Ann Der. Chem.*, 478, 1930, p. 246.
([7]) E. P. CLARK, *Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed.*, 13, 1941, p. 820.

Faculté des Sciences et Techniques de Monastir, Monastir, Tunisie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Système benzodiazépinique*-2.3 : *synthèse de l'oxo*-1 *méthyl*-2 *phényl*-5 *dihydro*-2.5 (1 H) *benzodiazépine*-2.3. Note (*) de **Michel Flammang**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du bromure de phénylmagnésium sur l'oxo-1 méthyl-2 bromo-5 dihydro-2.5 (1 H) benzodiazépine conduit à une nouvelle benzodiazépinone : l'oxo-1 méthyl-2 phényl-5 dihydro-2.5 (1 H) benzodiazépine-2.3.

Condensation between phenylmagnesium bromide and 1-*oxo* 2-*methyl* 5-*bromo* 2,5-*dihydro* (1 H) 2,3-*benzodiazepine leads to a novel benzodiazepinone: the* 1-*oxo* 2-*methyl* 5-*phenyl* 2,5-*dihydro* (1 H) 2,3-*benzodiazepine*.

Dans une publication antérieure ([1]), il avait été montré que la condensation dans le *n*-butanol au reflux entre un acide δ-cétonique de type **1** et la méthylhydrazine conduisait, lorsque R est un hydrogène, à la benzodiazépinone correspondante **3**. Cette dernière peut être obtenue également par action de la méthylhydrazine sur l'isocoumarine **2** ([2]).

La synthèse de l'acide δ-cétonique **1** passe obligatoirement par l'isolement intermédiaire de l'isocoumarine **2** [([3]), ([4])]. Aussi est-il avantageux pour préparer les benzodiazépinones **3** d'utiliser la voie qui consiste en la séquence **2** → **3**.

L'extension de cette méthode à la préparation de la benzodiazépinone **6**, où R est un groupement phényle, n'est pas réalisable. En effet, la condensation entre l'isocoumarine **4** et la méthylhydrazine aboutit à la formation univoque de l'isoquinoléinone **5** ([2]).

Cet échec nous a conduit à envisager une voie indirecte d'accès à la benzodiazépinone souhaitée.

L'étude de la réactivité chimique des benzodiazépinones de type **3** nous a permis d'observer d'une part qu'elles étaient insensibles à l'attaque d'organométalliques de type magnésien ou lithien et que, d'autre part, elles réagissaient en présence d'agents bromants tels que le N-bromosuccinimide en présence d'oxyde de perbenzoyle ou le perbromure de phényltriméthylammonium. Ces deux propriétés nous permettent de décrire la synthèse de la benzodiazépinone **6**. Cette préparation se fait en deux étapes; d'abord bromation de la benzodiazépinone **3**, puis action du bromure de phénylmagnésium.

L'action du N-bromosuccinimide (NBS) ou du perbromure de phényltriméthylammonium (PTT) sur le composé **3** conduit au dérivé monobromé **7** avec un rendement de 10 % (NBS) ou de 40 % (PTT). Pour l'action du perbromure de phényltriméthylammonium nous avons opéré selon la technique décrite dans la littérature ([5]). La bromobenzodiazépinone **7** n'est jamais accompagnée de produit dibromé et cela même lors d'essais réalisés en présence d'un large excès d'agent bromant.

La benzodiazépinone bromée **7** est purifiée par chromatographie sur plaque préparative de silice (éluant : hexane-acétate d'éthyle, 7 : 3) et présente les constantes suivantes : F 164°C. Les résultats d'analyse centésimale sont en accord avec la formule $C_{16}H_{13}BrN_2O$, calculé %, C 58,38; H 4,25; N 8,51; trouvé %, C 58,3; H 4,2; N 8,4.

Le spectre infrarouge ($CHCl_3$) présente deux bandes caractéristiques : 1 640 cm^{-1} (carbonyle d'amide) et 1 610 cm^{-1} $\left(>C=N-\right)$.

Le spectre de RMN ($CDCl_3$) montre, outre les 9 H aromatiques, deux singulets :

$$\delta = 3{,}7.10^{-6} \left(3\text{ H}, >N-CH_3\right);\ \delta = 6{,}1.10^{-6} \left(1\text{ H}, >CHBr\right).$$

L'action dans l'éther du bromure de phénylmagnésium sur le dérivé **7**, suivie d'une hydrolyse à l'aide d'acide bromhydrique à 5 %, conduit à la phényl-5 benzodiazépinone **6**.

L'oxo-1 méthyl-2 phényl-5 dihydro-2.5 (1 H) benzodiazépine-2.3 **6**, à notre connaissance non encore décrite jusqu'à présent, est obtenue avec un rendement de 55 %. Ce composé, après recristallisation dans l'éthanol, présente les constantes suivantes : F 145°C. Les résultats de l'analyse centésimale sont en accord avec la formule $C_{22}H_{18}N_2O$, calculé %, C 80,95; H 5,56; N 8,58; trouvé %, C 81,0; H 5,5; N 8,6.

Le spectre infrarouge ($CHCl_3$) possède deux bandes caractéristiques, l'une située à 1 640 cm^{-1} (carbonyle d'amide) et une autre, d'intensité plus faible à 1 600 cm^{-1}

$$\left(>C=N-\right).$$

En ultraviolet (C_2H_5OH), le composé **6** présente un maximum d'absorption à 255 nm ($\log \varepsilon = 3{,}95$).

Enfin le spectre de RMN ($CDCl_3$) permet d'observer, outre les massifs centrés respectivement à 7,9 et 7,2.10^{-6} et correspondant à 14 H aromatiques, la présence de deux singulets :

$$\delta = 3{,}6.10^{-6} \left(3\text{ H}, >N-CH_3\right) \text{ et } \delta = 5{,}6.10^{-6} \left(1\text{ H}, >CH-C_6H_5\right).$$

(*) Séance du 2 mai 1978.

(1) M. Flammang et C. G. Wermuth, *Eur. J. Med. Chem.*, 12, 1977, p. 121.
(2) L. Legrand et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2237.
(3) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 53.
(4) L. Legrand et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1787.
(5) A. Marquet, M. Dvolaitzky, H. B. Kagan, L. Mamlok, C. Ouannes et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1822.

Laboratoire de Chimie organique et thérapeutique (E.R.A. 393, C.N.R.S.),
U.E.R. des Sciences pharmaceutiques, 3, rue de l'Argonne, 67083 Strasbourg Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivé lithien de la dihydro-3.4 méthyl-1 isoquinoléine : préparation et applications en synthèse.* Note (*) de **André Buzas, Jean-Pierre Finet** et **Gilbert Lavielle,** présentée par M. Henri Normant.

L'anion lithien de la dihydro-3.4 diméthoxy-6.7 méthyl-1 isoquinoléine en milieu THF/HMPT réagit normalement avec divers électrophiles. Cette méthode donne un accès direct aux nombreux dérivés de l'isoquinoléine substitués en 1.

The lithio anion of the 3,4-dihydro 6,7-dimethoxy 1-methylisoquinoline reacts normally with a wide variety of electrophiles. This method provides a convenient access to the numerous derivatives of the 1-isoquinolyl moiety.

La métallation des dérivés méthylés en 1 de l'isoquinoléine **1** se réalise aisément et ils sont utilisés depuis quelques années en synthèse ([1]) :

1 ; **2** : $R_1 = H$; **3** : $R_1 = P(O)(OEt)_2$; **5** : $R_1 = Li$; **4** ; **12**

L'intérêt pratique de cette réaction est cependant limité par les difficultés d'hydrogénation du noyau pyridinique ([1c]). Pour atteindre aisément les alcaloïdes de la série isoquinoléique, il était donc nécessaire de développer des méthodes de métallation des dérivés de la dihydro-3.4 diméthoxy-6.7 méthyl-1 isoquinoléine **2** ([2]), la réduction de la fonction imine ne posant ensuite aucun problème.

Nous avons précédemment illustré cette approche en utilisant un dérivé **3**, activé sur le méthylène en position 1 par un groupement phosphonate ([3]).

Récemment, de nombreuses études concernant la préparation et les propriétés nucléophiles des imines métallées sont apparues dans la littérature [([4]), ([5])] et dans ces conditions l'utilisation directe de **2** nous a semblé possible.

Une publication récente fait état de résultats inattendus dans cette direction : l'anion sodique de **2** préparé par action de l'hydrure de sodium dans le DMSO à température ambiante, conduit à des composés d'alkylation en 4 de l'isoquinoléine (**1** : $R = OCH_3$) *via* l'énamine métallée **4** et oxydation du noyau pipéridinique ([6]).

Nous rapportons ici nos premiers résultats concernant l'anion lithien **5** qui se comporte de façon tout à fait classique : alkylation et aldolisation sur le carbone activé.

L'action de 1,2 équivalent de diisopropylamidure de lithium à − 60°C pendant 3 h sur **2** en solution dans le mélange THF/HMPT (2,5 équivalents) conduit quantitativement à l'anion **5** (*cf.* tableau : taux d'incorporation du deutérium dans **6**).

L'anion **5** réagit avec divers iodures d'alkyles et donne accès avec d'excellents rendements aux homologues supérieurs (les bromures d'alkyles réagissent plus lentement).

TABLEAU

N°	Electrophile	R_1	Rdt (%)	F	Infrarouge	RMN ([f])
6.......	D_2O	D	95 ([a])	105° (base)	C = N : 1 626 cm^{-1}	2,36 (2 H, s, CH_2D)
7.......	CH_3I	CH_3	83 ([b])	194° ([c]) (picrate)	C = N : 1 625 cm^{-1}	1,21 (3 H, t, J = 8 Hz, CH_3-CH_2-)
8.......	C_2H_5I	C_2H_5	80 ([b])	179-180° ([d]) (picrate)	C = N : 1 625 cm^{-1}	0,99 (3 H, t, J = 7 Hz, CH_3-CH_2) 1,3-2 (2 H, m, $CH_3-CH_2-CH_2$)
9.......	$(C_2H_5O)_2CH-CH_2I$	$(C_2H_5O)_2CH-CH_2$	77 ([b])	143-144° (picrate)	C = N : 1 625 cm^{-1}	1,20 (6 H, t, J = 7 Hz, CH_3-CH_2O) 1,85-2,20 (2 H, m $>CH-CH_2-CH_2$) 4,60 (1 H, t, J = 5 Hz $(O)_2>CH-CH_2$)
10......	$(CH_3)_2CH-CHO$	$(CH_3)_2CH-CHOH$	85 ([a])	74-76° (base)	OH (associé) : 3 120 cm^{-1} C = N : 1 630 cm^{-1}	0,95-0,97 (6 H, 2 d, J=7 Hz$-(CH_3)_2CH-$) 1,30-1,85 (1 H, m $(CH_3)_2-CH$) 4,40 (1 H, s, OH, échangé par D_2O)
11.......	cyclohexanone ($C_6H_{10}=O$)	1-hydroxycyclohexyl (OH)	74 ([a])	114-115° (base)	OH (associé) : 3 240 cm^{-1} O = 1 640 cm^{-1}	1,20-1,80 (10 H, m, cyclohexyl) 6,0 (1 H, s, *OH*, échangé par D_2O)
12.......	$Cl-C_6H_4-CHO$	R_2: $Cl-C_6H_4-$	54 ([a])	202° ([e]) (HCl)	C = C : 1 640 cm^{-1} C = N : 1 580 cm^{-1}	7,18 et 7,62 (2 H, J_{AB} = 16 Hz, $-CH=CH-$)

([a]) Rendement en produit isolé sous forme de base cristallisée dans l'éther diisopropylique.
([b]) Rendement en produit isolé sous forme de picrate.
([c]) Picrate : 195°-196°C (2 *a*).
([d]) Picrate : 180°-181°C (2 *a*).
([e]) Chlorhydrate : 196°C (7).
([f]) $CDCl_3$ – δ en parties par million par rapport au TMS.

Les composés carbonylés conduisent aux β-hydroxy-imines dès — 60°C. Les aldéhydes aromatiques donnent de moins bons résultats que les cétones et aldéhydes aliphatiques : dans ce cas, le produit brut de réaction est déshydraté en milieu sulfurique et on isole l'azadiène correspondant **12** ($R_2 = p$-ClPh).

Les caractéristiques physico-chimiques des composés obtenus sont rassemblées dans le tableau.

Les applications de cette réaction à la synthèse d'hétérocycles azotés sont en cours de développement.

(*) Séance du 2 mai 1978.

(¹) (*a*) J. G. Cannon et G. L. Webster, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 46, 1957, p. 416; (*b*) R. B. Engl et L. L. Ingraham, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4933; (*c*) N. Kumar, P. C. Jain et N. Anand, *Indian J. Chem.*, 13, 1975, p. 285; (*d*) E. M. Kaiser et P. L. Knutson, *Synthesis*, 148, 1978.

(²) (*a*) E. Späth et N. Polgar, *Monatsh*, 51, 1929, p. 190; (*b*) A. Brossi, L. A. Dolan et S. Teitel, in *Organic Synthesis*, G. Büchi, éd., J. Wiley and Sons, New York, 56, 1977, p. 3.

(³) A. Buzas, J. P. Finet, J. P. Jacquet et G. Lavielle, *Tetrahedron Lett.*, 1976, p. 2433.

(⁴) G. Wittig et H. Reiff, *Angew. Chem., Internat. ed.*, 7, 1968, p. 7.

(⁵) M. Larchevêque, G. Valette et T. Cuvigny, *Synthesis*, 1977, p. 424 et références précédentes.

(⁶) T. Kametani, H. Nemoto, M. Takeucho, M. Takeshita et K. Fukumoto, *J. Chem. Soc. Perkin*, 1, 1977, p. 386.

(⁷) A. Brossi, H. Besendorf, B. Pellmont, M. Walter et O. Schnider, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 1459.

A. B. et J. P. F. : *Laboratoire de Synthèse organique,*
U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées, Université d'Orléans,
45100 *Orléans-La Source.*

G. L. : *Laboratoires Sauba,*
260, *rue de Rosny*, 93104 *Montreuil-sous-Bois.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure de phénylmagnésium sur des nitriles ω-alkoxylés. Réactions de cyclisation.* Note (*) de **Maurice Chastrette, Georges P. Axiotis** et **Robert Gauthier,** présentée par M. Henri Normant.

La nature des produits formés par action du bromure de phénylmagnésium sur les nitriles $RO-(CH_2)_n-CN$ ($n = 3$ et 5), dépend de la température de réaction :
— dans l'éther à reflux il se forme la cétone de monoaddition;
— au reflux du xylène, il se forme en plus d'autres produits impliquant l'élimination du groupe RO— à partir du cétiminate intermédiaire :
(*a*) la phényl-2 pyrroline-Δ^1 ($n = 3$), se forme par cyclisation directe de ce cétiminate;
(*b*) les cycloalkyl phényl cétones ($n = 3$ et 5), se forment par cyclisation du cétiminate après autodéprotonation. Leur formation est favorisée par l'excès de réactif organomagnésien.

The reaction of phenylmagnesium bromide with nitriles $RO-(CH_2)_n-CN$ ($n = 3$ *and* 5) *at different temperatures was studied:*
— *in refluxing ether the addition ketone is obtained;*
— *in refluxing xylene other products, involving elimination of the* RO— *group from the intermediate ketiminate* I, *appear:* (*a*) *the 2-phenyl* Δ^1*-pyrroline* ($n = 3$), *resulting from the direct cyclization of* I *and,* (*b*) *the cycloalkylphenylketones* ($n = 3$ *and* 5) *resulting from the cyclization of* I *after selfdeprotonation. An excess of organomagnesium reagent favours the formation of these ketones.*

Les cétiminates résultant de l'action d'un organométallique sur un nitrile conduisent normalement à des cétones après hydrolyse [réaction (**1**)].

$$(1)\qquad R-CN \xrightarrow{R'M} R-\underset{}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}=NM \xrightarrow{H_2O} R-CO-R'.$$

Cependant, si le groupe alkyle R du nitrile possède un atome ou un groupe nucléofuge, une réaction de cyclisation peut avoir lieu avant l'hydrolyse de la double liaison $>C=N-$. Ainsi par exemple, sous l'action d'organomagnésiens, les nitriles α-chlorés fournissent des aziridines ([1]), alors que les nitriles γ-chlorés fournissent des alkyl-2 pyrrolines-Δ^1 à reflux du xylène [([2]), ([3]), ([4])] [réaction (**2**)].

$$(2)\qquad Cl-(CH_2)_3-CN \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ RMgX} \text{(pyrroline-}\Delta^1\text{, 2-R)}.$$

Avec les nitriles α-alkoxylés, nous avons également mis en évidence une réaction de cyclisation, mais celle-ci intervient au niveau de l'aminate et non du cétiminate. En effet, le groupe alkoxy permet deux additions successives sur le nitrile [([5]), ([6])] et l'élimination cyclisante n'a lieu qu'après double addition [réaction (**3**)].

$$(3)\qquad RO-CH_2-CN \xrightarrow[R'M']{RM} RO-CH_2-\overset{R}{\overset{|}{\underset{R'}{\underset{|}{C}}}}-NMM' \xrightarrow[H_2O]{-ROM(M')} \text{(aziridine, NH, 2-R, 2-R')}$$

Les nitriles β-alkoxylés, par suite de réactions d'élimination, ne conduisent pas à des cyclisations ([7]).

TABLEAU

Action d'organomagnésiens R' MgBr *sur les nitriles* $RO-(CH_2)_n-CN$ ($n = 3$ et 5).

(I) Cas du nitrile $RO-(CH_2)_3-CN$.

R- =	Réaction N°	R'MgBr	Conditions de réaction a)	$RO-(CH_2)_n-CO-R'$ %	CO-R' %	N R' %
C_2H_5-	1 [b]	C_2H_5MgBr	Ether/35°C, 10h	30	-	-
	2	1 C_6H_5MgBr	Ether/35°C, 10h	90	-	-
	3		Xylène/135°C, 15h	34	16	31
C_6H_5-	4		Ether/35°C, 10h	89	-	-
	5		Xylène/135°C, 3h	traces	40	56
C_2H_5-	6	3 C_6H_5MgBr	Xylène/135°C, 15h	10	65	5
C_6H_5-	7 [c]		Xylène/135°C, 3h	traces	67	traces
II) Cas du nitrile $RO-(CH_2)_5-CN$.					CO-R'	N R'
C_6H_5-	8	1 C_6H_5MgBr	Xylène/135°C, 15h	65	17	-
	9	3 C_6H_5MgBr	Xylène/135°C, 15h	15	67	-

Les rendements indiqués concernent des produits purs distillés et sont calculés à partir du nitrile.

(*a*) Toutes les condensations du nitrile sur l'organomagnésien ont été effectuées à 35°C dans l'éther. Après quelques heures de reflux, les réactions 3 et 5 à 9 ont été poursuivies dans le xylène comme indiqué.

(*b*) Il se forme en plus 50 % de produit de condensation du nitrile sur lui-même.

(*c*) Nous obtenons en outre 20 % de diphényl-2.2 pyrrolidine.

La présente Note étudie les possibilités de cyclisation lors de l'action d'organomagnésiens sur les alkoxy (ou phénoxy)-4 butyronitriles et le phénoxy-6 hexanenitrile, de formule générale $RO-(CH_2)_n-CN$ ($n = 3, 5$). Les réactions réalisées sont présentées dans le tableau.

ALKOXY (OU PHÉNOXY)-4 BUTYRONITRILES ($n = 3$). — Avec l'éthoxy-4 butyronitrile, le bromure d'éthylmagnésium fournit principalement le produit de condensation du nitrile sur lui-même, à côté d'un peu de cétone d'addition (réaction 1). Ceci est en accord avec les observations de Breckpot [8]; le nitrile oxygéné se comporte donc comme les nitriles alkylés $R-CH_2-CN$.

Par contre, l'emploi du bromure de phénylmagnésium au sein de l'éther permet une amélioration considérable du rendement en cétone qui devient alors presque quantitatif (réactions **2** et **4**). Si la réaction est poursuivie au sein du xylène à reflux, nous constatons l'apparition de nouveaux produits en plus de la cétone de simple addition : la phénylcyclopropylcétone et la phényl-2 pyrroline-Δ^1. L'absence dans ce cas du produit de condensation du nitrile sur lui-même semble due au faible pouvoir déprotonant du bromure de phénylmagnésium par rapport aux organomagnésiens d'alkyle.

Ces nouveaux produits qui ne contiennent plus le groupe alkoxy (phénoxy) du nitrile de départ résultent d'une élimination de celui-ci lors de la cyclisation. Cette cyclisation intervient au niveau du cétiminate (I) résultant de la première addition de l'organomagnésien sur le nitrile, selon le schéma.

La phényl-2 pyrroline-Δ^1 (II) résulte d'une cyclisation directe du cétiminate (I), ce qui correspond à une substitution intramoléculaire du groupe RO— par l'azote.

Cette pyrroline possède une insaturation $>C=N-$ et dans le cas où le bromure de phénylmagnésium est en excès, l'addition d'une seconde molécule de ce dernier conduit à la diphényl-2.2 pyrrolidine (réaction **7**).

$$RO-(CH_2)_3-CN \xrightarrow{PhM} RO-(CH_2)_3-C(=NM)-Ph \quad \text{(I)}$$

(I) $\xrightarrow{+(I)}$ $RO-(CH_2)_2-CH(M)-C(=NM(H))-Ph$ (I$_a$) + $RO-(CH_2)_3-C(=NH(M))-Ph$ (I$_b$)

(I) $\xrightarrow{-ROM}$ phényl-2 pyrroline-Δ^1 (II)

(I$_a$) $\xrightarrow{-ROM,\ H_2O}$ cyclopropyl$-CO-Ph$ (III)

(I$_b$) $\xrightarrow{H_2O}$ $RO-(CH_2)_3-CO-Ph$

(II) $\xrightarrow{PhM,\ H_2O}$ diphényl-2.2 pyrrolidine (N—H)

Schéma (M = MgBr)

Pour la formation de la phénylcyclopropylcétone (III), nous admettons une autodéprotonation du cétiminate (I), déjà observée par Cuvigny et Normant ([9]) dans des cas analogues. Ce cétiminate (I) fournit ainsi la forme α-métallée (I_a) et la forme (I_b). La cyclisation de (I_a) par attaque du carbanion sur le carbone en γ conduit à la phényl-cyclopropylcétone (III) après hydrolyse.

Cette hypothèse est compatible avec les faits suivants :

(*a*) la cétone (III) est obtenue même lorsqu'un seul équivalent d'organomagnésien par rapport au nitrile est employé (réactions **3** et **5**);

(*b*) l'obtention de cette cétone est favorisée par l'excès d'organomagnésien, au détriment de la pyrroline (II) et de la cétone d'addition (réaction **7**).

Enfin les meilleurs rendements en produits cycliques sont obtenus dans le cas du phénoxy-4 butyronitrile, ce qui résulte du meilleur caractère de groupe partant du phénoxy par rapport à l'éthoxy.

PHÉNOXY-6 HEXANENITRILE ($n = 5$). — Comme dans le cas précédent, l'action du bromure de phénylmagnésium sur le phénoxy-6 hexanenitrile (réactions **8** et **9**) conduit à la phényl-cyclopentylcétone, selon le mécanisme donné pour la cétone III (schéma). Ici encore, l'excès de réactif favorise l'obtention de cette cétone. Cependant la cyclisation par l'azote n'est pas observée. Elle conduirait en effet dans ce cas à un hétérocycle insaturé à sept chaînons dont la formation est peu favorable.

Selon la température il est donc possible d'orienter la réaction entre le nitrile $RO-(CH_2)_n-CN$ ($n = 3, 5$) et le bromure de phénylmagnésium vers la formation de cétone d'addition ou vers la réaction de cyclisation.

Au reflux de l'éther, c'est l'addition qui prédomine alors qu'à des températures plus élevées (environ 135°C) des cyclisations ont lieu au niveau du cétiminate, fournissant la phényl-2 pyrroline-Δ^1 ($n = 3$) et des cycloalkylcétones ($n = 3, 5$). L'excès de réactif favorise la formation de ces dernières.

L'action d'organométalliques R'M (M = MgX, Li) sur les nitriles $RO-(CH_2)_n-CN$ (R = alkyle, phényle; $n = 3$ à 5) aboutit à des résultats analogues qui feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 8 mai 1978.

([1]) M. THEONIS, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 12, 1926, p. 785.

([2]) J. B. CLOKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 1174.

([3]) D. F. STARR, H. BULBROOK et R. M. HIXON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3971.

([4]) L. C. CRAIG, H. BULBROOK et R. M. HIXON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1831.

([5]) M. CHASTRETTE, G. AXIOTIS et R. GAUTHIER, *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 23.

([6]) R. GAUTHIER, G. P. AXIOTIS et M. CHASTRETTE, *J. Organometal. Chem.*, 140, 1977, p. 245.

([7]) (*a*) P. BRUYLANTS, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 11, 1925, p. 636; (*b*) M. F. SHOSTAKOVSKII, A. S. ATAVIN, V. I. LAVROV et B. A. TROFIMOV, *Chem. Abstr.*, 67, 1965, 32315 f.

([8]) R. BRECKPOT, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 33, 1924, p. 490.

([9]) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4993.

Laboratoire de Chimie organique physique, E.R.A. 689,
Université Claude-Bernard, Lyon-I, 43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69621 *Villeurbanne.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de la pyrolyse sous vide du polymère de l'α-acétoxystyrène.* Note (*) de **Zoubida Sahraoui, Jean-Claude David, Marcel Camps, Jean-Pierre Monthéard** et **Jean-Maurice Vergnaud,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude de la cinétique de la pyrolyse d'un nouveau polymère, le poly α-acétoxystyrène, a été réalisée par thermogravimétrie. Le premier domaine de décomposition est compris entre 140 et 200°C. L'ordre est égal à 0 lorsque la perte de poids est inférieure à 10 %, et il devient égal à 1 lorsque la perte de poids est comprise entre 10 et 32 %. L'énergie d'activation est de 40 kcal/mole. Les produits volatils sont : l'acide acétique (90 %), l'acétate de méthyle, le monomère et l'acétophone.

Pyrolysis kinetics of a new polymer, poly α-acetoxystyrene, is studied by thermogravimetry. Thermal decomposition is realized in two steps: first step is alone studied, is between 140 *and* 200°C. *Reaction order is equal to* 0 *when loss of wheight is minus than* 10 %, *and order is equal to* 1, *when loss of wheight is between* 10 *and* 32 %. *Activation energy is equal to* 40 kcal/mole. *Volatile products identified by chromatography are: acetic acid* (90 %), *methyl acetate, monomer and acetophenone. Mechanism is not different of that used for the polyvinyle acetate decomposition.*

L'étude de la pyrolyse de polystyrènes substitués en α, comme par exemple le poly α-méthylstyrène, a été réalisé par plusieurs auteurs entre 1950 et 1960, et Jellinek et Kachi ont fait plus récemment une synthèse de ces travaux ([1]). Nous avons été intéressés par la pyrolyse d'un polystyrène substitué nouveau, le poly α-acétoxystytrène. Ce polymère, préparé récemment, possède des propriétés intéressantes comme diélectrique ([2]) (*fig.* 1).

Fig. 1. — Formule des polymères
1, poly α-acétoxystyrène; 2, poly α-méthylstyrène; 3, polyacétate de vinyle.

L'étude de la pyrolyse a été réalisée d'une part par thermogravimétrie en travaillant sous vide et d'autre part dans un réacteur en régime dynamique avec une circulation de gaz inerte. La thermogravimétrie nous a permis de préciser la cinétique de décomposition thermique. La seconde méthode couplée avec un chromatographe nous a permis d'identifier et d'analyser les composés volatils issus de la pyrolyse.

APPAREIL. — Thermobalance « Ugine-Eyraud G 70 Setaram » avec le système de vide et de chauffage, avec enregistreur PED 2 voies « Sefram » enregistrant en continu la température, et la perte de poids.

Réacteur couplé avec un chromatographe « IGC 16/Intersmat ».

RÉSULTATS. — 1° *Thermogravimétrie avec programmation de température.* — Plusieurs thermogrammes ont été réalisés avec des vitesses d'élévation de la température différentes.

L'influence de différents paramètres a pu être précisée : masse de l'échantillon (la diffusion extragranulaire est convenable pour une masse inférieure à 100 mg dans une nacelle de 1 cm^2 de base); nature du gaz en contact avec le polymère (la diffusion extragranulaire est meilleure lorsque l'on travaille sous vide); vitesse d'élévation de la température (l'équilibre cinétique n'est pas atteint); masse molaire du polymère (ce paramètre est important. Nous considérerons donc un polymère de masse molaire moyenne (viscosimétrie) voisine de 300 000).

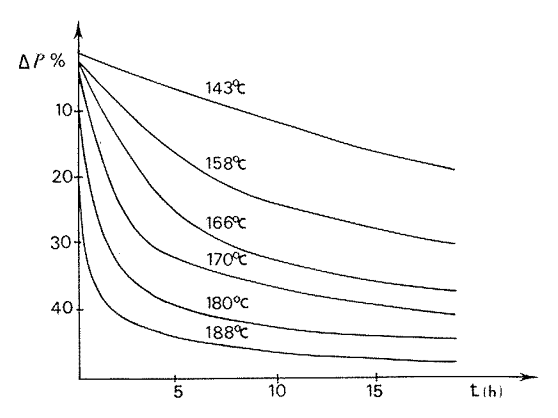


Fig. 2. — Isothermes de décomposition.
ΔP_t, pourcentage de polymère volatilisé; *t* en heures.

Bien que l'équilibre cinétique ne soit pas atteint, ces thermogrammes permettent de préciser deux domaines de décomposition thermique : le 1er compris entre 140 et 200°C; le 2e compris entre 230 et 400°C.

2° *Étude de la première décomposition isotherme.* — Les isothermes de décomposition thermique représentant la perte relative de poids en fonction du temps ont été réalisés entre 140 et 190°C. Nous avons représenté ces isothermes sur la figure 2. Les pertes de poids sont représentées en pour-cent du poids du polymère initial. Les temps sont exprimés en heures.

L'équation cinétique peut s'écrire sous la forme

$$(1) \qquad V = \frac{1}{\Delta P_\infty} \frac{d\Delta P}{dt} = K\left(\frac{\Delta P_\infty - \Delta P}{\Delta P_\infty}\right)^n,$$

en appelant ΔP et ΔP_∞ la perte de poids de polymère en pour-cent respectivement au temps *t* et à un temps très grand ($\Delta P_\infty = 32\ \%$).

K est la constante de vitesse et *n* l'ordre.

Nous avons représenté sur la figure 3 la variation de $d(\Delta P)/dt$ en fonction de la perte de poids ΔP, à différentes températures.

Nous constatons ainsi les caractéristiques cinétiques. Lorsque les droites sont horizontales, pour une perte relative de poids comprise entre 0 et 10 %, l'ordre apparent de la réaction est égal à 0.

Lorsque les pertes relatives de poids sont comprises entre 10 et 32 %, la vitesse de décomposition décroît linéairement avec la perte de poids. La valeur des vitesses obtenue à différentes températures devient nulle lorsque la perte relative de poids atteint 32 %. L'ordre apparent de la réaction est donc égale à 1 dans cet intervalle.

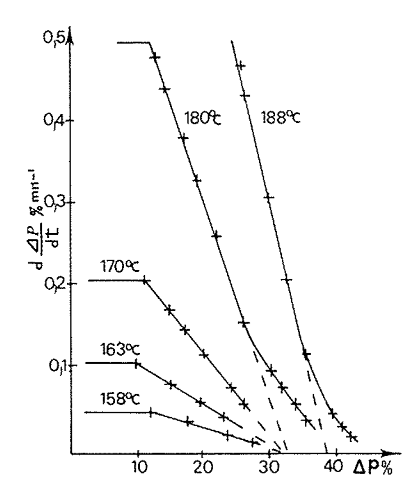


Fig. 3. — Variation de la vitesse de perte de poids en fonction de la perte de poids. $d\Delta P/dt$ (% min^{-1}); ΔP_t, pourcentage de polymère volatilisé.

En considérant une variation de la constante de vitesse k selon la relation d'Arrhénius :

$$k = k_0 \,.\, \exp - \frac{E}{RT}. \qquad (2)$$

Nous avons pu déterminer l'énergie d'activité de la réaction dans les deux domaines de décomposition. Avec les résultats présentés sur la figure 3, nous avons obtenu pour l'énergie d'activation la valeur de 40 kcal/mole lorsque l'ordre apparent est égal à 0 et lorsqu'il est égal à 1.

3° *Produits de la décomposition thermique.* — L'identification des produits de la décomposition a été réalisée en utilisant un réacteur balayé par un flux de gaz, couplé avec le chromatographe. Deux colonnes de polarité différente (« SE 30 » à 3 %, « Carbowax 20 M » à 10 %), ont été utilisées. Les produits volatils de la décomposition sont : l'acide acétique dont le pourcentage pondéral est compris entre 85 et 95, le monomère α-acétoxystyrène (2 à 3 %), l'acétophénone (entre 1 et 3 %), l'acétate de méthyle (entre 3 et 10 %).

Conclusions. — Nous constatons que le produit volatil essentiel issu de la décomposition est l'acide acétique et pour une moindre part l'acétate de méthyle. Ainsi, le mécanisme de la décomposition de ce polymère est totalement différent de celui des polymères du styrène

substitué. Ce mécanisme ressemble plutôt à celui de la décomposition du polyacétate de vinyle [(3) à (7)], avec départ d'acide acétique et formation de doubles liaisons sur la chaîne.

(*) Séance du 16 mai 1978.

(1) H. H. G. Jellinek et H. Kachi, *J. Polym. Sc.*, Part. C, 23, 1968, p. 97.
(2) M. Camps, P. Charlot, J. C. Dubois, J. P. Monthéard et G. Seytre, Brevet Fr., n° 770.613, 11-1-1977.
(3) N. Grassie, *Trans. Farad. Soc.*, 48, 1952, p. 379.
(4) N. Grassie, *Trans. Farad. Soc.*, 49, 1953, p. 835.
(5) A. Servotte et V. Desreux, *J. Polym. Sc.*, 22, part. C, 1968, p. 367.
(6) P. Bataille et B. P. Van, *J. Polym. Sc.*, Part. A, 1972, p. 1097.
(7) P. Bataille et B. P. Van, *J. Therm. Anal.*, 8, 1975, p. 141.

U.E.R. de Sciences, Département Chimie,
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon, Université de Saint-Étienne,* 42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE DU SOLIDE. – *Sur les propriétés magnétiques des phases de type perovskite ordonnée.* Note (*) de **Josik Portier**, transmise par M. Paul Hagenmuller.

Les perovskites ordonnées de type $A_2BB'X_6$ dans lesquelles B est un cation paramagnétique et B' un cation diamagnétique mettent en jeu des interactions de superéchange *via* le complexe $B'X_6$. Dans certains cas leurs températures d'ordre magnétique peuvent être calculées de façon très simple en tenant compte du rayon de l'ion B' et de son degré d'oxydation.

In ordered $A_2BB'X_6$ perovskite type compounds (B = paramagnetic cation, B' = diamagnetic cation), magnetic interactions take place through the complex $B'X_6$ intermediary. In certain cases the magnetic ordering temperature can be easily calculated taking into account the ionic radius of B' cation and its oxydation state.

Les propriétés magnétiques de composés de type perovskite ABX_3 ont fait l'objet de nombreux travaux ([1]). Lorsque B est un ion paramagnétique, ces matériaux, en raison de la simplicité de leur structure, se prêtent bien en particulier à l'étude des interactions de superéchange B – X – B à 180° dont l'intensité est proportionnelle au recouvrement des orbitales e_g et t_{2g} de l'ion de transition B avec les orbitales *s* et *p* de l'anion X ([2]).

Une situation plus complexe apparaît dans les perovskites ordonnées $ABB'X_6$ dans lesquelles B est un ion de transition et B' un ion diamagnétique. Dans ce cas les interactions de superéchange, de même signe que les précédentes, mettent en jeu des liaisons de type B – X – B' – X – B qui sont également à 180°. Selon Goodenough et Longo l'intensité de ces interactions dépend essentiellement du pouvoir complexant de l'ion B' ([1]). Pour un ion B donné, l'interaction de superéchange sera d'autant plus forte que le recouvrement des orbitales *p* de l'anion avec les orbitales *s* et *p* du cation diamagnétique B' sera plus grand. On peut penser que pour un degré d'oxydation donné *n* de B' le recouvrement sera d'autant plus important que le rayon ionique de ce dernier sera grand. Il semble également logique que pour un rayon ionique donné R de B' le recouvrement sera d'autant plus important que son degré d'oxydation *n* sera grand, l'attraction qu'exerce B' sur les électrons de l'anion étant plus forte.

On pouvait prévoir dans ces conditions qu'il existait une relation entre R, *n* et la température d'ordre du matériau qui est l'image macroscopique des interactions d'échange. Nous avons cherché à mettre en évidence une telle relation dans le cas particulièrement simple de perovskites de type $A_2Ni^{2+}B'O_6$ pour lesquelles les interactions d'échange ne résultent que de liaisons σ mettant en jeu les obitales e_g à moitié remplies de Ni^{2+}. Ces interactions conduisent à un ordre antiferromagnétique.

Les températures de Néel de ces composés peuvent s'exprimer par la relation empirique

$$T_N = 640 \frac{R - 0{,}89^n}{7 - n},$$

où R est le rayon de l'ion B'^{n+} selon Shannon et Prewitt ([3]).

Cette relation rend compte avec une bonne approximation des températures de Néel des neuf composés de ce type actuellement connus (tableau).

Il est tentant d'essayer de généraliser une telle relation à l'ensemble des éléments 3*d*. Cependant une difficulté apparaît lorsque les interactions d'échange mettent en jeu des liaisons π *via* les orbitales t_{2g} du cation de transition. En effet celles-ci recouvrent les orbitales *p*π des anions auprès desquelles elles sont concurrencées par l'élément A de rayon ionique élevé situé en coordinence douze : les liaisons π(B – X) sont en compétition avec les

TABLEAU

Températures de Néel expérimentales et calculées de perovskites ordonnées contenant l'ion Ni^{2+}.

Composé	R(Å)	n	$T_N$exp.(K)	$T_N$calc.(K)	($T_N$exp.-$T_N$calc.)(K)	réf.
Gd_2NiTiO_6	0,605	4	< 4,2	< 0		4
$SrLaNiNbO_6$	0,64	5	28	26	2	5
$SrLaNiTaO_6$	0,64	5	24	26	-2	5
$SrLaNiSbO_6$	0,61	5	16	16,5	-0,5	5
Sr_2NiMoO_6	0,60	6	71,5	66	5,5	6
Sr_2NiWO_6	0,58	6	55	53	2	5
Ba_2NiWO_6	0,58	6	55	53	2	7
Pb_2NiWO_6	0,58	6	56	53	3	8
Ba_2NiReO_6 *	0,52	6	18	15	3	9

* Nous avons joint à ce tableau le composé Ba_2NiReO_6 bien que l'ion Re^{6+} ne soit pas diamagnétique.

liaisons $\sigma(A-X)$ dont la nature intervient donc pour une part non négligeable. Dans la relation précédente, cette influence avait pu être négligée dans la mesure où les orbitales t_{2g} pleines de Ni^{2+} n'interviennent pas dans des liaisons π. Le tableau montre que cette approximation était justifiée, le remplacement du strontium par le baryum, par exemple, dans les phases A_2NiWO_6 ne modifie pas la température de Néel. En revanche dans les phases homologues A_2FeSbO_6 le même remplacement entraîne une variation de la température de Néel de 21 à 12 K ([10]).

(*) Séance du 16 mai 1978.

([1]) J. B. GOODENOUGH et J. M. LONGO, *Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite Related Compounds*, Landolt-Bornstein Tabellen, New Serie, III/4c, Springer, Berlin, 1970.
([2]) J. B. GOODENOUGH, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, 1963.
([3]) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B25, 1969, p. 925.
([4]) C. FONTENIT, Communication personnelle.
([5]) G. BLASSE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1212.
([6]) S. NOMURA et T. NAKAGAWA, *J. Phys. Soc. Jap.*, 21, 1969, p. 1068.
([7]) S. A. KIZHAEV et V. A. BOKOV, *Fiz. Tverd. Tiela*, 8, 1966, p. 265.
([8]) S. NOMURA, T. NAKAGAWA, O. FUKUNAGA et S. SAITO, *J. Phys. Soc. Jap.*, 24, 1968, p. 597.
([9]) A. W. SLEIGHT et N. E. WEIBER, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 1972.
([10]) G. BLASSE, *Philips Res. Repts.*, 20, 1965, p. 327.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Effets de la pression sur les membranes d'osmose inverse en diacétate de cellulose.* Note (*) de **Jean-Louis Halary, Claudine Noël** et **Lucien Monnerie,** présentée par M. Georges Champetier.

La diminution de perméabilité hydraulique et l'augmentation de sélectivité des membranes, observées en accroissant la pression de test en osmose inverse, sont interprétées à l'échelle moléculaire. L'application de la pression provoque une perte réversible d'eau libre dans le milieu membranaire mais ne modifie pas les interactions polymère-eau.

Decrease in membrane hydraulic permeability and increase in membrane selectivity, which are observed by increasing the reverse osmosis test pressure, are interpreted at a molecular level. Pressure induces a reversible loss of free water in the membrane medium but does not disturb the polymer-water interactions.

1. INTRODUCTION. — En osmose inverse, l'application d'une pression élevée entraîne des modifications dans les performances des membranes ([1]). Récemment, quelques auteurs [([2]), ([3])] ont cherché à interpréter ces effets en étudiant les changements de morphologie que subissent les membranes sous pression. La présente étude conduit à une analyse moléculaire de ces phénomènes, en termes d'interactions polymère-eau et eau-eau dans la membrane.

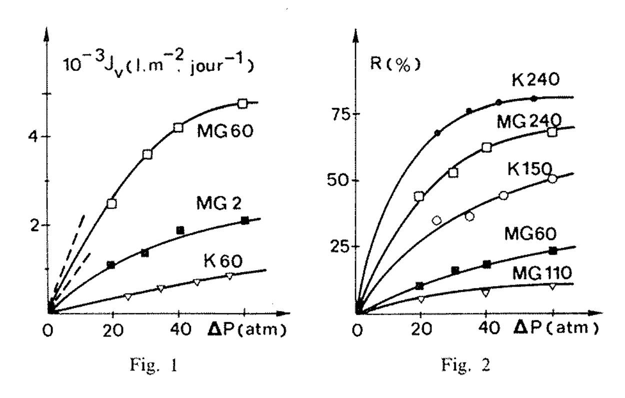


Fig. 1 Fig. 2

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les membranes sont coulées à 2°C à partir d'un collodion de composition :

- diacétate de cellulose « Eastman (E 398-3) » : 22,2 g;
- acétone : 66,7 g;
- eau : 10 g;
- Mg $(ClO_4)_2$ ou KSCN : 1,1 g.

Après une phase d'évaporation comprise entre 2 et 2 700 s à 2°C, le film est immergé dans un bain d'eau à 2°C pendant 1 h, puis conservé dans l'eau distillée. Le code utilisé pour désigner les membranes rend compte de la nature de l'additif (MG pour $Mg(ClO_4)_2$, K pour KSCN) et de la durée, en secondes, de la phase d'évaporation.

Les tests d'osmose inverse sont réalisés à 25°C, dans une gamme de pressions 20-60 atm avec une circulation de 80 l . h^{-1} d'une solution aqueuse de NaCl 0,08 M. Les phénomènes de polarisation sont négligeables. Les flux volumiques et le taux de rejet de sel sont mesurés durant la deuxième heure d'application de la pression (en effet, durant la première heure, il intervient des variations très rapides de performances, dues à la mise en équilibre de la membrane).

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Le choix des membranes considérées dans cette étude a été guidé par les différences importantes de structure, de perméabilité et de sélectivité qu'elles présentent entre elles. A de rares exceptions près, les tests de ces membranes, en osmose inverse sous différentes pressions, conduisent à des résultats très classiques, quant à l'allure des courbes d'évolution du flux volumique (*fig.* 1) et du taux de rejet de NaCl (*fig.* 2) en fonction de la pression de test.

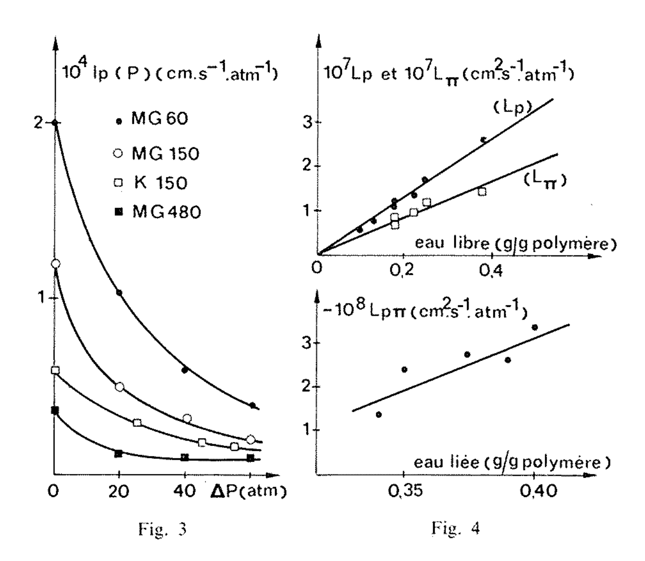


Fig. 3 Fig. 4

L'analyse que nous proposons fait appel au formalisme issu de la thermodynamique des processus irréversibles, que nous avons déjà appliqué à ces membranes dans les conditions d'osmose-dialyse ([4]) :

$$\text{(I)} \qquad J_v = I_p\ \Delta P + I_{p\pi}\ \Delta\Pi = I_p(\Delta P - \sigma\Delta\Pi),$$

$$\text{(II)} \qquad J_D = I_{p\pi}\ \Delta P + I_\pi\ \Delta\Pi.$$

Dans ces équations, J_V désigne le flux volumique, J_D le flux d'échange, ΔP et $\Delta\Pi$ les différences de pression hydraulique et osmotique de part et d'autre de la membrane et σ le coefficient de réflexion. Dans les conditions des tests d'osmose inverse, l'équation (I) se simplifie en observant que le terme $I_{p\pi}\ \Delta\Pi$ peut, en première approximation, être négligé car $\Delta\Pi$ ne peut excéder 3,85 atm. Ainsi, la pente au point d'abscisse P des courbes $J_V = f(\Delta P)$ fournit la valeur $I_p(P)$ de la perméabilité hydraulique sous la pression P. Ceci étant, les courbes expérimentales $J_V = f(\Delta P)$ traduisent une diminution de $I_p(P)$ quand la pression croît (*fig.* 3). Ces phénomènes sont réversibles, car aucune variation notable de $I_p(P)$ n'est observée entre deux mesures effectuées à la même pression, mais séparées par une pressurisation de la membrane à une valeur plus élevée.

L'interprétation moléculaire de cet effet fait appel aux relations de proportionnalité (*fig.* 4) que nous avons mises en évidence dans le cas de membranes homogènes ([4]) entre :

— d'une part, les coefficients de transport spécifiques (c'est-à-dire ramenés à une épaisseur unitaire de membrane) L_p et L_π et les teneurs en « eau libre » des membranes;

— d'autre part, les coefficients $L_{p\pi}$ et les teneurs en « eau liée ».

On entend ici par « eau liée » les molécules fixées aux chaînes macromoléculaires par liaison hydrogène et par « eau libre » les molécules remplissant les pores de la membrane.

En termes d'interactions, la diminution de $I_p(P)$ quand P croît traduit une perte réversible d'eau libre sous pression, due à une déformation élastique du squelette membranaire provoquant une réduction du volume des pores. Une telle hypothèse est en accord avec la diminution réversible de l'épaisseur des membranes sous pression observée par Martinez Guerrero ([3]). Quant aux molécules d'eau liées au polymère, il est vraisemblable qu'elles ne sont pas perturbées dans leurs interactions par la pression. Le coefficient $I_{p\pi}$ peut alors être considéré comme indépendant de P.

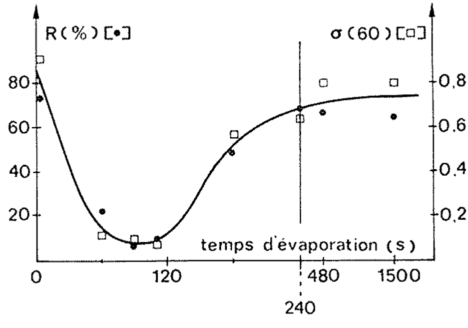


Fig. 5

La valeur du coefficient de réflexion sous la pression P est alors donnée par la relation :

(III) $$\sigma(P) = -\frac{I_{p\pi}(P)}{I_p(P)} = -\frac{I_{p\pi}(o)}{I_p(P)} = \frac{\sigma(o)\, I_p(o)}{I_p(P)}.$$

Dans cette équation, $\sigma(o)$ et $I_p(o)$ correspondent à nos mesures antérieures d'osmose-dialyse ([4]). Les valeurs $\sigma(P)$ ainsi calculées sont en excellent accord avec les taux de rejet de sel R/100 mesurés expérimentalement, conformément à la théorie de Spiegler et Kedem selon laquelle $R/100 \to \sigma$ quand $P \to \infty$ ([5]). La figure 5 illustre ce résultat dans le cas d'une série de membranes MG, préparées à temps d'évaporation variable.

Toutefois, pour quelques membranes (K 30, K 60, K 90), renfermant de nombreux pores à parois très minces, nous avons observé que le processus de perte réversible d'eau libre est contrebalancé par un effet antagoniste de coalescence irréversible des pores sous pression. Si ce dernier effet devient prépondérant, il en découle une diminution de sélectivité des membranes quand la pression croît.

(*) Séance du 22 mai 1978.

([1]) S. SOURIRAJAN, *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, Conseil national de Recherches du Canada, ed., Ottawa, 1977.

([2]) G. JONSSON, *Proceedings of the VIIth Intern. Congress on Rheology*, Gothenburg, Suède, 1976, p. 298.

([3]) G. MARTINEZ GUERRERO, *Proceedings of the Vth Intern. Symp. on Fresh Water from the Sea*, 4, 1976, p. 97.

([4]) J. L. HALARY, C. NOËL et L. MONNERIE, Communication présentée lors du 26e *Congrès I.U.P.A.C.*, Tokyo, septembre 1977.

([5]) K. S. SPIEGLER et O. KEDEM, *Desalination*, 1, 1966, p. 311.

Laboratoire de Physicochimie Structurale et Macromoléculaire, École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude dilatométrique de la polymérisation de composés divinyliques.* Note (*) de **Mihailo S. Jaćović** et **Milutin Govedarica,** présentée par M. Georges Champetier.

La présence de monomères divinyliques provoque une auto-accélération très prononcée de la polymérisation. Au stade final de la polymérisation la vitesse de réaction de groupements vinyliques inclus dans le réseau rigide formé par le divinylbenzène se voit très réduite.

The presence of divinyl monomers causes a very pronounced self-acceleration of the polymerization. In the final stage of polymerization the rate of reaction of vinyl groups included in the rigid network, as obtained in the case of divinylbenzene, is strongly reduced.

Dans une Note (1) précédente, nous avons décrit une méthode dilatométrique permettant l'étude cinétique de la polymérisation en suspension. Aucune limite n'est imposée à l'étude du cours complet d'une polymérisation en suspension par cette méthode, malgré l'apparition de la solidification du mélange réactionnel ou de l'auto-accélération de la polymérisation.

Au cours du présent travail, nous avons cherché à appliquer cette même méthode à l'étude de la polymérisation de composés divinyliques conduisant à la formation de produits réticulés. A cause de ce dernier fait, la méthode dilatométrique classique couramment appliquée à l'étude de la polymérisation en masse est limitée à de faibles taux de conversion. Étendue à l'étude du cours total de la copolymérisation du divinylbenzène avec du styrène, la méthode devient alors assez compliquée et reste limitée à des mélanges réactionnels contenant jusqu'à 16 pour cent molaires de divinylbenzène (2). Le cours total de la copolymérisation du diméthacrylate d'éthylène avec du monométhacrylate d'éthylèneglycol a été étudié seulement en solution aqueuse à de très faibles teneurs en monomère divinylique (3).

Dans une série d'essais nous avons étudié la copolymérisation dans des systèmes styrène-divinylbenzène-éthylvinylbenzène contenant respectivement 0, 4, 8, 12, 16, 20, 30 et 50 pour cent molaires de divinylbenzène et amorcés avec environ 1 g/100 ml ou 0,04 mole/l de peroxyde de benzoyle, à la température de 70°C.

Dans une autre série d'essais choisis pour la vérification de la méthode, la copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec du diméthacrylate d'éthylène à 70°C a été étudiée. Les concentrations initiales du composé divinylique ont été respectivement 0, 4, 8, 12, 16, 20, 30 et 50 pour cent molaires et celle en peroxyde de benzoyle comme amorceur 0,25 g/100 ml soit 0,01 mole/l.

La plus grande contraction possible (Δv_{max}, ml) est calculée d'après la relation suivante :

$$\Delta v_{max} = m_{M_1}\left(\frac{1}{d_{M_1}} - \frac{1}{d_{P_1}}\right) + m_{M_2}\left(\frac{1}{d_{M_2}} - \frac{1}{d_{P_2}}\right),$$

m_{M_2} et m_{M_2} (g), masses des monomères 1 et 2 respectivement; d_{M_1} et d_{M_2} (g/ml), densités des monomères 1 et 2 respectivement; d_{P_1} et d_{P_2} (g/ml), densités des polymères 1 et 2 respectivement.

Les valeurs de densités utilisées dans nos calculs sont ressemblées dans le tableau. Les densités des polymères divinyliques sont déterminées dans ce travail après disparition de doubles liaisons indiquée par spectrographie infrarouge.

TABLEAU

Monomère	Densité à 70°C (g/ml) Monomère	Polymère	$\frac{1}{d_M} - \frac{1}{d_P}$
Styrène	0,862 4 (⁴)	1,051 (⁴)	0,206 8
Divinylbenzène/éthylvinylbenzène (50/50 en moles)	0,879 0	1,200 3	0,304 6
Méthacrylate de méthyle	0,886 5 (⁵)	1,183 7 (⁵)	0,283 2
Diméthacrylate d'éthylène	1,012 6	1,242 7	0,182 9

Le taux de conversion (C, % en volume) est alors défini à partir de la contraction actuelle mesurée (Δv, ml) comme fraction de la plus grande contraction possible :

$$C = \frac{\Delta v}{\Delta v_{max}} \times 100.$$

La conversion ainsi définie décrit complètement une homopolymérisation d'un composé monovinylique. Notamment, elle est égale à la conversion du monomère en polymère exprimée soit en masse, soit en nombre de moles. Cependant, dans le cas d'une

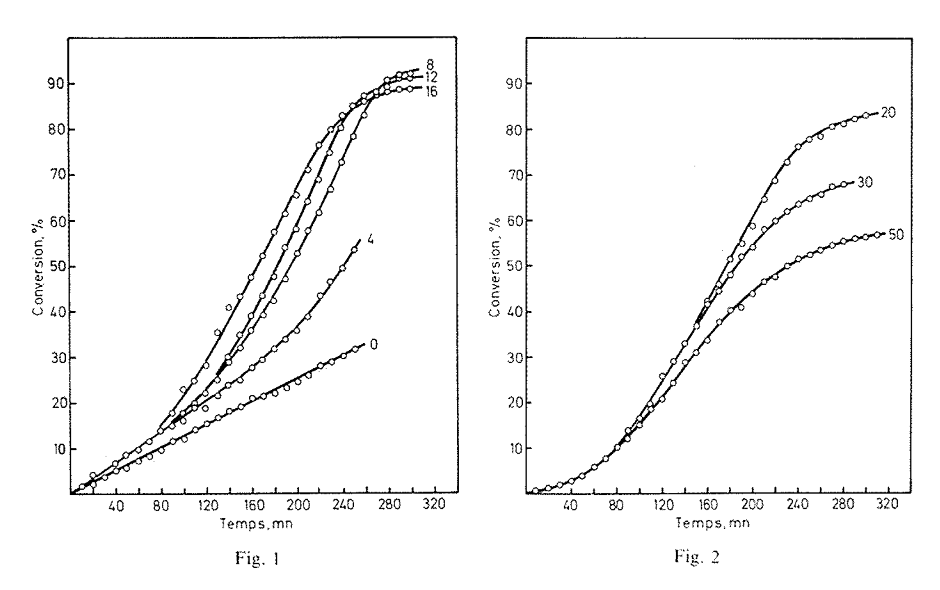


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1 et 2. — Polymérisation dans le système styrène-divinylbenzène-éthylvinylbenzène à 70°C avec 1 g/100 ml de peroxyde de benzoyle. La teneur en divinylbenzène en pour cent molaires est indiquée sur la figure.

homopolymérisation d'un composé divinylique, du fait que ce dernier peut avoir réagi avec une seule ou avec les deux doubles liaisons, la conversion du monomère en polymère est supérieure à la conversion exprimée en volume de contraction. Dans le cas d'une copolymérisation d'un composé monovinylique avec un composé divinylique la situation devient encore plus compliquée, car la contraction est composée de trois contributions (monomère monovinylique et monomère divinylique ayant réagi avec une ou avec deux

doubles liaisons respectivement). Néanmoins, la conversion exprimée en volume de contraction, qui est facilement déterminée, est une mesure vraie du taux de réaction de doubles liaisons offrant une vue d'ensemble même dans de telles polymérisations complexes.

Les figures 1 et 2 représentent les courbes conversion-temps obtenues pour la copolymérisation du styrène avec du divinylbenzène et de l'éthylvinylbenzène. La vitesse initiale de l'homopolymérisation du styrène obtenue à partir de la pente de la partie linéaire est 0,130 %/mn, comparable à la valeur 0,134 %/mn pour la polymérisation en masse ([2]). La

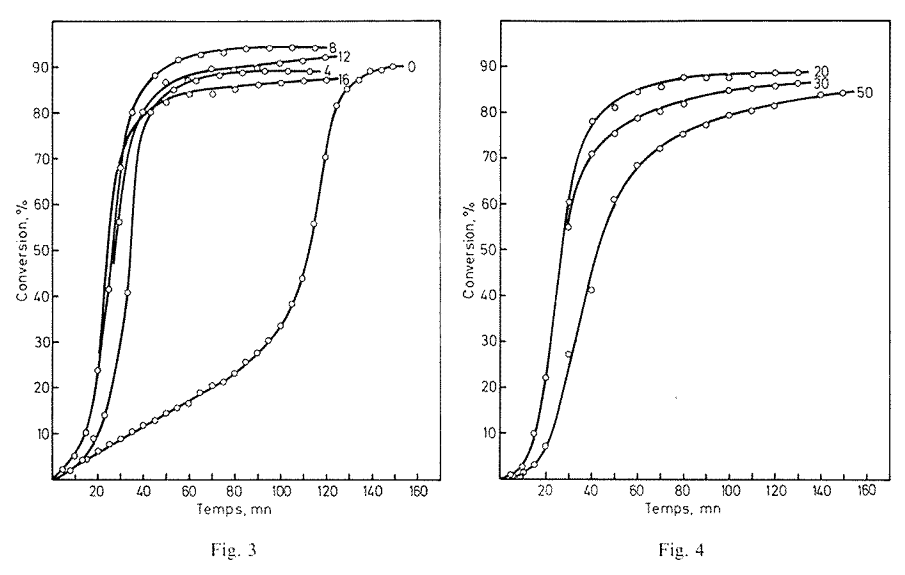


Fig. 3 et 4. — Copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec du diméthacrylate d'éthylène à 70°C avec 0,25 g/100 ml de peroxyde de benzoyle. La teneur en diméthacrylate d'éthylène en pour cent molaires est indiquée sur la figure.

présence du divinylbenzène influence peu la vitesse initiale de polymérisation, mais conduit à une auto-accélération très prononcée de la polymérisation au stade suivant. Cet effet dû à la gélification du mélange réactionnel s'accroît avec la teneur en divinylbenzène jusqu'à 16 pour cent molaires environ. Un taux de conversion de l'ordre de 90 % est facilement atteint. A des plus grandes teneurs en divinylbenzène (20 à 50 pour cent molaires) la vitesse de conversion après auto-accélération est réduite et le taux final de conversion est pratiquement limité à des valeurs bien inférieures à 90 %. Ceci est certainement dû à la mobilité réduite de groupements vinyliques latéraux dans le réseau tridimensionnel rigide. Le rendement pondéral en copolymère est dans tous les cas voisin de 100 %.

Les figures 3 et 4 représentent les résultats pour la copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec du diméthacrylate d'éthylène. L'auto-accélération, déjà très prononcée du méthacrylate de méthyle, se trouve encore plus accentuée par la présence du composé divinylique. Un taux de conversion de l'ordre de 90 % est atteint dans tous les cas étudiés, témoignant de la plus grande flexibilité du réseau formé par le diméthacrylate d'éthylène, en comparaison avec celle du réseau du divinylbenzène.

(*) Séance du 2 mai 1978.

(1) M. S. JAČOVIĆ et M. GOVEDARICA, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1295.
(2) B. T. STORAY, *J. Polymer. Sc.*, A, 3, 1965, p. 265.
(3) J. KOPEČEK, J. JOKL et D. LIM, *J. Polymer. Sc.*, C, 16, 1968, p. 3877.
(4) M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILACQUA et E. J. HART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1700.
(5) G. V. SCHULZ et G. HARTBORTH, *Makromolekulare Chem.*, 1, 1947, p. 106.

Faculté de Technologie et Métallurgie, Karnegijeva 4, Beograd,
et *Institut de Chimie, Technologie et Métallurgie, Njegoseva 12, Beograd, Yougoslavie.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. – *Préparation des amides et polyamides secondaires dérivés des mono et diacides aromatiques.* Note (*) de **Michel Genas †**, **Thomas Rüll** et **Georges Le Strat**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons réexaminé les diverses méthodes de préparation des amides secondaires indiquées dans la littérature. Nous les avons appliquées pour obtenir des polymères à partir des acides téréphtalique et isophtalique. Nous avons obtenu des molécules contenant jusqu'à cinq ou dix radicaux téré- ou isophtaloyle.

The authors re-examine the various methods for preparing secondary amides available in the literature. They apply these methods to obtain polymers from terephthalic and isophthalic acids. They obtain molecules containing up to five or ten tere- or isophthaloyl radicals.

Les polyamides commerciaux connus sont tous de type amide primaire N-mono (éventuellement di) substitué caractérisé par la fonction

$$-\text{RCONH}-\text{R}'- \quad \text{ou} \quad -\text{RCONR}'\text{R}''-$$

Nous avons étudié la possibilité de synthèse des polyamides secondaires du type

$$-\text{RCO}\underset{}{\overset{\text{R}'}{\overset{|}{\text{N}}}}\text{COR}-$$

R′ pouvant être un hydrogène, un phényle et un alkyle, R étant un noyau aromatique. Ces polymères n'étaient pas connus jusqu'à ce jour. Nous avons utilisé comme matière première possible les chlorures des diacides aromatiques (acide téréphtalique, acide isophtalique) d'une part, l'ammoniac et les amines primaires (éthylamine, aniline) d'autre part. Il était nécessaire d'étudier les conditions de réaction pour que celles-ci se fassent quantitativement. La préparation des amides secondaires de l'acide benzoïque fait l'objet de nombreuses publications (1), mais il n'y a aucune donnée dans la série des diacides aromatiques. Nous avons d'abord mis au point les conditions avec

$$2\,C_6H_5COCl + H_2NR \rightarrow (C_6H_5CO)_2NR + 2\,HCl$$
$$R- = H-,\ C_2H_5-,\ C_6H_5-,$$

de l'acide benzoïque. Nous avons préparé des modèles de type $(\varphi CO_2)NHR$ avec R = H, éthyle ou phényle. Ces études nous ont permis d'écarter définitivement la série qui utilisait l'ammoniac comme base en raison des réactions secondaires importantes (formation d'amides tertiaires, de nitriles, etc.) (I *a*, I *b*).

Dans une deuxième étape, nous avons préparé les NN′-diéthyldiamides de l'acide téréphtalique (2), le dianilide de l'acide téréphtalique (3) et de l'acide isophtalique (4). Nous avons étudié par la suite la possibilité d'obtention d'oligomères à partir de ces diamides primaires et des chlorures des diacides correspondants

$m\,\varphi(COCl)_2 + n\,\varphi(CONHR)_2$

$$\rightarrow \begin{cases} H(NRCO\,\varphi\,CO)_x NHR \quad \text{avec} \quad x \geqq 1 \\ \text{ou} \\ H(NRCO\,\varphi\,CO)_y Cl \xrightarrow{H_2O} H(NRCO\,\varphi\,CO)_y OH \\ \text{avec } y \geqq 2 \\ \text{ou} \\ ClCO\,\varphi\,CO(NRCO\,\varphi\,CO)_z Cl \xrightarrow{H_2O} HOOC\,\varphi\,CO(NR\,\varphi\,CO)_z OH \\ \text{avec } z \geqq 2 \end{cases}$$

φ = *p-phénylène ou m*-phénylène $R = C_2H_5-$ *ou* C_6H_5-

N.B. si $x=1$ on a récupéré le diamide de départ.

Dans le cas NN'-diéthyltéréphtaldiamide, nous avons réussi à obtenir un mélange constitué de dimères et de trimères (dans un rapport 3 : 1) en faisant réagir les diamides avec 2 mol de chlorure d'acide en présence de pyridine. Ce résultat n'a pu être amélioré en variant les conditions expérimentales.

Dans le cas de la série des dianilides de l'acide téréphtalique, nous avons essayé d'obtenir, soit les divers oligomères en utilisant un excès de l'un des réactifs, soit les polymères en utilisant des quantités stœchiométriques des deux réactifs. Nous avons utilisé comme solvant la pyridine mélangée éventuellement au diméthylformamide. Mis à part l'obtention d'une faible quantité de dimères, le résultat a été négatif sauf lorsque nous avons opéré par un chauffage en tube scellé à 300-305° du téréphtaldianilide et du chlorure de téréphtaloyle. Les résidus de cette réaction se solubilisent partiellement dans le diméthylsulfoxyde à l'ébullition; un oligomère cristallise par refroidissement, le poids moléculaire moyen correspond à un pentamère. Celui-ci a été déterminé par le dosage de l'azote et des groupes terminaux. La tonométrie indique un poids moléculaire de 1 200 en accord avec le dosage des groupes terminaux.

Les résultats obtenus avec le dianilide de l'acide isophtalique ont été meilleurs. Ils sont mauvais dans la pyridine, un peu meilleurs en tube scellé. Nous avons réussi à améliorer le résultat en nous inspirant des travaux de M. Matzner et de R. Barclay ([5]), qui ont préparé des polycarbonates, des polyesters, des polyuréthannes, des polyurées et des polyamides primaires en utilisant le magnésium métal comme catalyseur. Quand nous chauffons le chlorure d'acide et le dianilide au reflux pendant 24 h dans l'anisol ou dans le tétrachloréthane en présence du magnésium, le poids moléculaire des polymères obtenus est de l'ordre de 2 000-2 500 d'après la tonométrie.

Ceci indique l'enchaînement d'environ dix motifs $-NH(C_6H_5)-CO-\varphi-CO-$. Les points de fusion (ramollissement) de ces oligomères sont 140-150°C pour le produit préparé dans le tétrachloréthylène et 160-170°C pour le produit préparé dans l'anisol.

Nous n'avons pas réussi, malgré de nombreux essais, à augmenter davantage le poids moléculaire. Ceci est vraisemblablement dû à l'encombrement stérique dans les réactions de condensation. Les études sur modèles montrent d'ailleurs que la formation des macromolécules dont les motifs aromatiques et les groupes amide se situent dans le même plan n'est pas possible.

(*) Séance du 22 mai 1978.

(1) (a) Q. E. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5841; (b) A. W. Titherley, *J. Chem. Soc.*, 85, 1904, p. 1673; (c) P. Freundler, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 31, (3), 1904, p. 630; (d) A. W. Chapman, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 281; (e) A. H. Lamberton et A. E. Standage, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2957; (f) H. L. Wheeler, P. T. Walden et H. F. Metcalf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20, 1898, p. 64.

(2) (a) H. Zimmer, G. Sych et W. Ludwig, *J. Prakt. Chem.*, 17, 1962, p. 113; (b) E. I. du Pont de Nemours and Co, Inv. R. E. Close, Brevet U.S. 3249636, dép. 14 janvier 1960; dél. 3 mai 1966.

(3) (a) K. W. Rosenmund et F. Zetzsche, *Chem. Ber.*, 54 B, 1921, p. 2888; (b) General Aniline Works Co, Inv. H. Schumacher et P. Heimke, Brevet 2159605, 23 mai 1939.

(4) (a) General Aniline and Film Co, Inv. H. W. Grimmel et A. Günther, Brevet U.S. 2508860, dél. 23 mai 1950; (b) A. V. Kirsanov et N. L. Egorava, *Zhur. Obschei Khim*, 23, 1953, p. 1920.

(5) M. Matzner et R. Barclay, *J. Appl. Polymer Sc.*, 9, 1965, p. 3321.

Centre de Recherches « A.T.O. Chimie », B.P. n° 25, 91402 *Orsay*.

CRISTALLOCHIMIE. – *Étude au microscope électronique de la transformation* in situ *du trioxyde de molybdène en dioxyde.* Note (*) de **Odile Bertrand, Nicole Floquet, Philippe Dufour** et **Louis-Claude Dufour,** présentée par M. André Guinier.

Des microcristaux de MoO_3 [(taille ~ 1 000 Å, face (010)] sont réduits en MoO_2 par le faisceau électronique; l'analyse par diffraction et microscopie électroniques confirme et complète l'étude structurale effectuée précédemment par les rayons X; elle montre le rôle particulier des directions [101] de MoO_3.

MoO_3 *microcrystals (size* ≃ 1,000 Å, (010) *face) are reduced into* MoO_2 *by electron beam. Electron diffraction and microscopy data corroborate a previous* X-*Ray investigation and the particular importance of* MoO_3 [101] *directions.*

Une étude récente [1] effectuée par radiocristallographie a montré l'existence de relations d'orientation au cours de la transformation de monocristaux de trioxyde de molybdène MoO_3. [Longueur selon [001] ~ quelques millimètres, face prédominante (010)] en dioxyde MoO_2 par action de l'hydrogène à 450°C. La présente Note rapporte les résultats d'une étude comparative effectuée par diffraction et microscopie électroniques à partir de cristaux de très petite taille réduits *in situ* par action des électrons.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. – Les éclats monocristallins sont obtenus à partir de monocristaux de même provenance que précédemment [2], broyés dans l'azote liquide puis dispersés à l'aide d'ultra-sons dans l'alcool et déposés sur grille-carbone.

L'examen préliminaire au microscope électronique (J.E.M. 100 C Jeolco) équipé d'une platine haute résolution indique que :

(*a*) A 100 keV, en augmentant l'intensité du faisceau des électrons sur de petits monocristaux (~ 1 000 Å) d'épaisseur non uniforme, nous avons pu observer la transformation de MoO_3 en MoO_2 dans de bonnes conditions de reproductibilité et comme d'autres auteurs l'avaient déjà signalé [[3] à [6]].

(*b*) A de rares exceptions près, sur des lames monocristallines transparentes (de taille submicroscopique), d'épaisseur très régulière, la réduction s'arrête à un stade globalement peu avancé en conduisant en particulier aux structures dites « à cisaillements cristallographiques » : nous ne nous intéressons pas ici à ces transformations qui ont fait l'objet de nombreuses études depuis une dizaine d'années [[7], [8]].

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. – La planche des reproductions photographiques montre l'évolution caractéristique et reproductible conduisant à MoO_2 dans les conditions précitées; l'examen du cliché de diffraction (direction du faisceau d'électrons : $[010]_3$) et de l'image correspondante est effectué périodiquement jusqu'à la mise en évidence d'une évolution, qui se manifeste généralement après des traitements dans le faisceau électronique de l'ordre de la minute. Les résultats d'une telle étude sont les suivants :

(*a*) au cours d'une vingtaine d'expériences effectuées dans de telles conditions et conduisant à la phase finale MoO_2, aucune structure ordonnée autre que celle de MoO_2 n'a pu être révélée; les taches dues à MoO_2 apparaissent à partir de zones diffuses (*pl.*, 2 *a*). Dans de rares cas, de légères traînées selon $[001]_3^*$ et $[100]_3^*$ sont visibles en même temps que les taches de MoO_2;

(*b*) le dioxyde présente des relations structurales simples avec la structure-mère (*pl.*, 3 *a*) compatibles avec les relations d'orientation observées par diffraction des rayons X sur des monocristaux de grand volume [1]; ces expériences à partir des microcristallites complètent

les données précédemment acquises par radiocristallographie et permettent de déterminer la manière dont la structure de MoO_2 s'oriente dans celle de MoO_3; les directions de type $[101]_3^*$ de MoO_3 sont celles pour lesquelles la désorientation est minimale et sont colinéaires à $[010]_2^*$ de MoO_2.

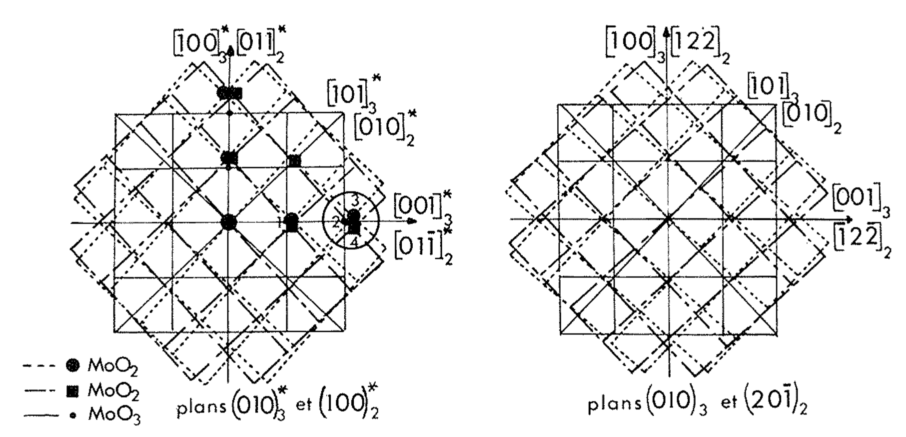


Fig. 1. — Diagramme de diffraction attendu pour les deux orientations des plans (20$\bar{1}$) de MoO_2 sur le plan (010) de MoO_3; sont représentées les taches observées expérimentalement. Corrélation avec le réseau direct.

Si l'on représente la coupe selon le plan d'accolement des réseaux réciproques des deux cristaux en position d'épitaxie, on remarque (*fig.* 1) qu'il peut exister deux orientations équivalentes ($[101]_3^*$ et $[\bar{1}01]_3^*$) pour MoO_2. Cette double orientation peut expliquer la « désorientation » de MoO_2 selon les directions $[001]_3^*$ et $[100]_3^*$ de MoO_3 trouvées expérimentalement (*pl.*, 3 *a*). Cette interprétation a été confirmée en diffraction des rayons X par un montage du cristal selon $[101]_3$;

(*c*) l'observation au microscope électronique conduit aux mêmes conclusions.

L'image 3 *d* obtenue avec le rayon transmis (000) et la réflexion $(01\bar{1})_2$ (noté 1 sur la figure 1) montre la résolution des plans réticulaires $(01\bar{1})_2$ ($d_{(01\bar{1})_2} = 3{,}41$ Å).

En champ sombre (*pl.*, 3 *c*) en sélectionnant le groupe des réflexions $(002)_3$ de MoO_3 et $(02\bar{2})_2$ de MoO_2 on observe deux types de franges de moiré (*fig.* 2) :

le premier type de moirés ($d_1 \simeq 15$ Å), symétriques par rapport à $[001]_3$, peut être interprété comme étant l'interférence entre les réflexions $(002)_3$ et $(02\bar{2})_2$ (taches notées 2, 3 et 4, *fig.* 1);

le deuxième type ($d_2 \simeq 9$ Å) parallèle à $[001]_3$ comme produit par la superposition des cristallites de MoO_2 d'orientation légèrement différente ($\alpha \simeq 10°$) (réflexions $(0\bar{2}2)_2$, taches 3 et 4, *fig.* 1).

Explication de la Planche

Évolution obtenue dans le faisceau électronique (explications dans le texte).

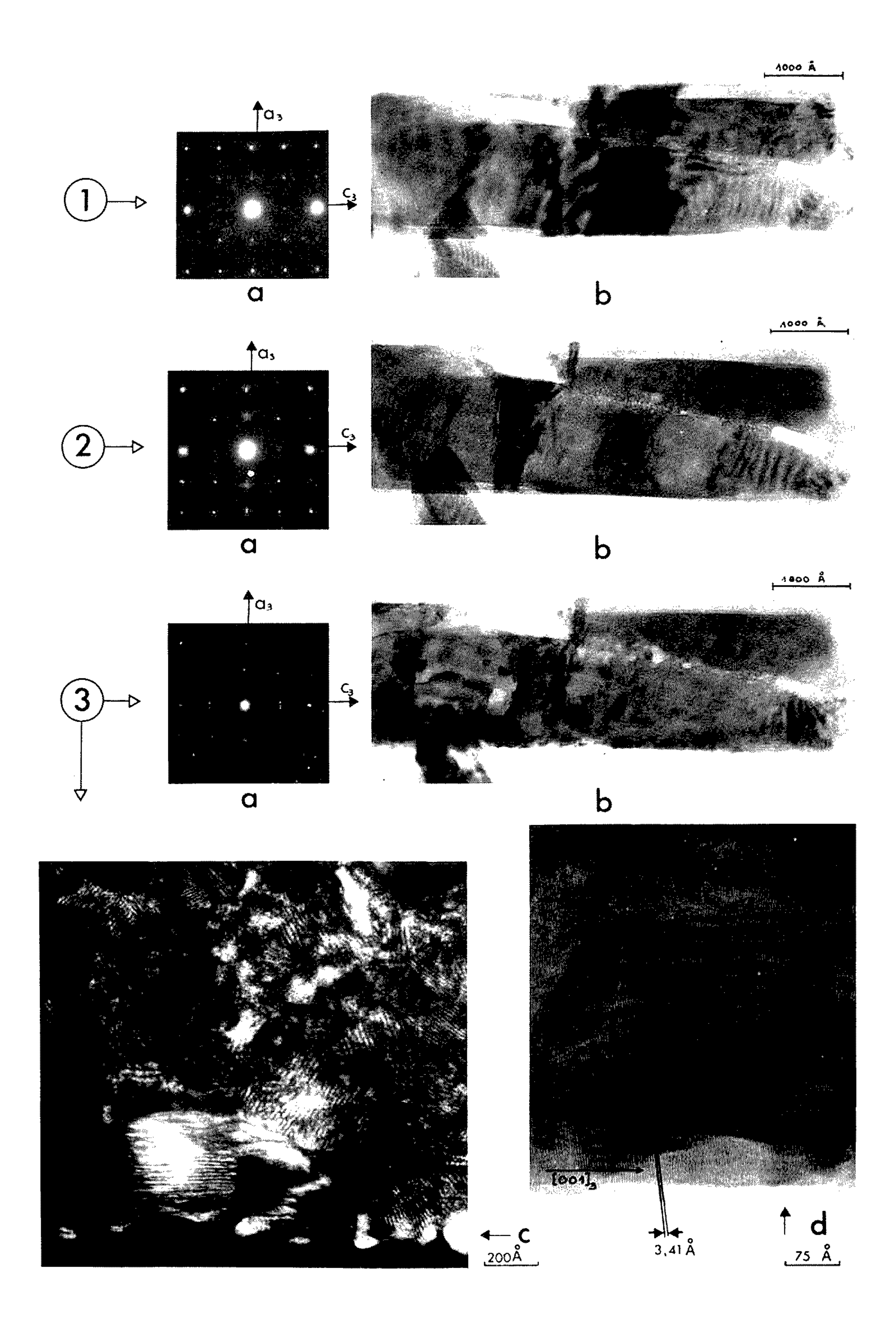
1 *a* et 1 *b*, cristallite initial de MoO_3 et diagramme de diffraction correspondant.

2 *a* et 2 *b*, premiers signes d'évolution observés : apparition des taches floues dues à MoO_2.

3 *a* et 3 *b*, stade postérieur. Diagramme de MoO_2 (zone 20$\bar{1}$) superposé à celui de MoO_3 (zone 010).

3 *c*, micrographie en champ sombre (obtenue par sélection des taches $(002)_3$ et $(02\bar{2})_2$ (voir *fig.* 1).

3 *d*, micrographie en champ clair.


1000 Å
a₃
①
c₃
a
b
1000 Å
a₃
②
c₃
a
b
1800 Å
a₃
③
c₃
a
b
c
200Å
[001]₃
3,41 Å
d
75 Å

Un maximum de franges de moiré de directions perpendiculaires est obtenu pour deux orientations extrêmes des cristallites de MoO_2 (taches 3-4). On remarquera que l'existence de réflexions comprises entre les taches notées 3 et 4 (*fig.* 1) donne lieu à d'autres franges de moiré de rotation.

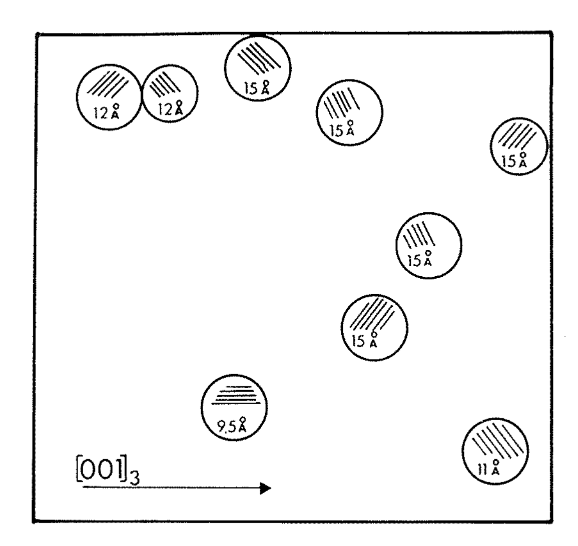


Fig. 2. — Calcul des *d* des franges de moiré observées sur la photographie 3 *c* de la planche.

CONCLUSIONS. — (*a*) Ce travail confirme et complète l'étude précédente effectuée par radiocristallographie : il indique que les relations d'orientation observées caractérisent bien les deux structures mises en jeu et non les conditions expérimentales (taille des cristaux... modes de réduction...).

(*b*) Plus précisément, la transformation paraît faire jouer un rôle particulier aux directions $[101]_3$ de MoO_3 (colinéaires à $[010]_2$ de MoO_2). Ce résultat peut être confronté avec celui donné récemment par Thöni et coll [(9)-(11)] qui ont observé dans l'hydrogéne à faible température des défauts approximativement parallèles aux directions $[101]_3$ de MoO_3.

(*) Séance du 22 mai 1978.

(1) N. FLOQUET, O. BERTRAND et L. C. DUFOUR, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 543.
(2) O. BERTRAND et L. C. DUFOUR, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 315.
(3) H. HASHIMOTO, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 2.
(4) H. KÖNIG, *Z. Physik*, 130, 1951, p. 483.
(5) E. PERNOUX et R. BORELLY, *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 407.
(6) O. GLEMSER et G. LÜTZ, *Kolloïd Z.*, 119, 1950, p. 99.
(7) L. A. BURSILL, *Proc. Roy. Soc.* A 311, 1969, p. 267.
(8) J. S. ANDERSON, *Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems*, P. BARRET, ed., Elsevier, 1975, p. 713.
(9) W. THÖNI, P. L. GAI et P. B. HIRSCH, *Phil. Mag.*, 35, 1977, p. 781.
(10) W. THÖNI, P. L. GAI et P. B. HIRSCH, *J. Less common Metals*, 54, 1977, p. 263.
(11) W. THÖNI et P. B. HIRSCH, *Phil. Mag.*, 33, 1976, p. 639.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, L.A. 23 *C.N.R.S.*,
Facultés des Sciences Mirande, B.P. 138, 21004 *Dijon Cedex*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Cristallochimie du sélénium* (+ IV). *Structure cristalline du composé* Se_2TiO_6. Note (*) de **Jean-Pierre Legros et Jean Galy**, présentée par M. Fernand Gallais.

Des monocristaux de Se_2TiO_6 ont été obtenus en tube scellé par fusion à 400°C, en présence d'un excès de SeO_2. La structure cristalline a été établie par les méthodes radiocristallographiques. Elle est constituée d'octaèdres isolés TiO_6 pontés entre eux par les atomes de sélénium (+ IV). La coordinence du sélénium est 3, sa paire libre E occupant l'apex du tétraèdre SeO_3E. Cette structure évoque celle de $(NH_4)_2SiF_6$-β.

Single crystals of Se_2TiO_6 *have been prepared in a sealed glass bulb by melting at* 400°C *in the presence of an excess of* SeO_2. *The crystal structure has been solved by X-ray single crystal methods. It is built up of isolated* TiO_6 *octahedra bridged together by selenium* (+IV) *atoms. Selenium coordination is* 3, *the lone pair* E *lying at the apex of the* SeO_3E *tetrahedron. This structure is somewhat similar to that of* β-$(NH_4)_2SiF_6$.

L'étude chimique des systèmes dioxyde de sélénium-oxydes des éléments de transition, qui s'inscrit dans le contexte général d'une recherche sur la stéréochimie du sélénium (+ IV) a permis de mettre en évidence de nombreux composés originaux [1]. Leur étude structurale systématique commencée avec VSe_2O_6 [2], $ZnSe_2O_5$ [3] et $CuSe_2O_5$ [4], se poursuit ici avec Se_2TiO_6.

Partie expérimentale. — Des cristaux de Se_2TiO_6 ont été obtenus selon le processus indiqué par Bertaud [1], c'est-à-dire par fusion à 400°C d'un mélange de Se_2TiO_6 et de SeO_2 suivie d'un refroidissement lent.

Étude structurale. — Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg permettent de confirmer le système cristallin de Se_2TiO_6, monoclinique, et le groupe d'espace $P\,2_1/c$. Les paramètres affinés sur un diffractomètre automatique sont les suivants : $a = 4{,}741\,8$ (6) Å; $b = 8{,}255\,4$ (14) Å; $c = 6{,}754\,7$ (7) Å; $\beta = 110{,}57$ (3)° et $Z = 2$.

Le monocristal retenu pour cette étude peut être assimilé à une sphère de $4{,}8\ 10^{-3}$ cm de rayon. Les intensités des réflexions, mesurées à l'aide du diffractomètre automatique avec la radiation K α du cuivre, ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et de l'absorption ($\mu = 335$ cm^{-1}). La structure a été résolue à partir de la fonction de Patterson et affinée en tenant compte du phénomène d'extinction secondaire considéré comme isotrope. Le facteur de fiabilité final R est égal à 4,9 % pour les 365 réflexions retenues $[I > \sigma(I)]$. Les valeurs finales des paramètres atomiques et des composantes des facteurs d'agitation thermique figurent dans le tableau.

Description de la structure et discussion. — La figure représente une projection de la structure sur le plan (100). Les atomes de titane occupent les positions particulières 2 *b*; ils sont liés à six atomes d'oxygène situés aux sommets d'un octaèdre légèrement distordu [Ti-O (1) = 1,89 (2) Å; Ti-O (2) = 1,94 (1) Å; Ti-O (3) = 1,99 (1) Å]. Ces octaèdres isolés TiO_6 sont disposés en couches situées à la cote $x = 1/2$. Les atomes de sélénium assurent la cohésion du réseau en reliant les octaèdres TiO_6 : chacun d'eux en coordinence 3 est lié à trois atomes d'oxygène appartenant à trois octaèdres TiO_6 différents. Comme dans les autres composés de cette série, l'environnement du sélénium peut être décrit comme un tétraèdre SeO_3E où E désigne la paire électronique libre du sélénium (+ IV) [2].

TABLEAU

Se_2TiO_6 : *coordonnées atomiques et composantes des facteurs d'agitation thermique. Les écarts standards portant sur les derniers chiffres significatifs sont indiqués entre parenthèses. Le facteur d'agitation thermique est de la forme* : $\exp(-(\beta_{11}h^2+\beta_{22}k^2+\beta_{33}l^2+\beta_{12}hk+\beta_{13}hl+\beta_{23}kl))$

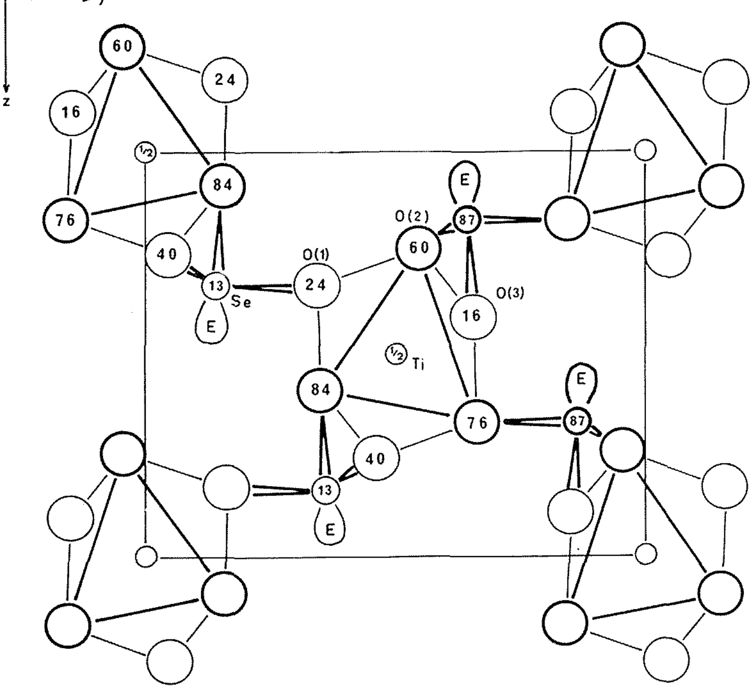
Atome	x	y	z
Se	0,134 6 (5)	0,140 2 (3)	0,326 1 (3)
Ti	1/2	1/2	1/2
O(1)	0,240 3 (25)	0,340 6 (19)	0,331 0 (19)
O (2)	0,598 9 (26)	0,545 1 (17)	0,250 5 (19)
O (3)	0,157 1 (26)	0,654 1 (17)	0,404 3 (17)

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Se	0,012 0 (8)	0,008 2 (4)	0,004 7 (4)	−0,000 5 (7)	0,001 8 (4)	−0,000 3 (5)
Ti	0,011 3 (23)	0,008 3 (11)	0,005 4 (11)	0,001 7 (11)	0,000 2 (12)	0,000 1 (8)
O (1)	0,017 5 (58)	0,006 7 (27)	0,013 9 (32)	−0,001 3 (36)	0,000 2 (36)	−0,001 6 (27)
O (2)	0,015 9 (63)	0,009 2 (30)	0,008 0 (27)	−0,001 2 (31)	0,003 2 (35)	0,002 0 (22)
O (3)	0,026 7 (67)	0,002 4 (22)	0,009 0 (25)	0,000 1 (34)	0,005 4 (35)	−0,000 4 (21)

Les distances sélénium-oxygène ont pour valeur :

Se-O (1) = 1,73 (2) Å; Se-O (2) = 1,71 (1) Å et Se-O (3) = 1,68 (2) Å.

La structure de Se_2TiO_6 peut être rapprochée de celle de $(NH_4)_2SiF_6$-β (5) dans laquelle les ions NH_4^+ assurent la cohésion du réseau d'octaèdres SiF_6^{2-} isolés et disposés de manière



analogue à celle des octaèdres TiO_6 dans Se_2TiO_6. Il faut noter que dans $(NH_4)_2SiF_6$-β les atomes de fluor et les ions ammonium forment un empilement hexagonal compact.

Dans Se_2TiO_6, la présence du doublet électronique sur le sélénium entraîne un pivotement des octaèdres TiO_6. L'application du calcul proposé par Andersson et Åström (6) sur le volume des oxygènes et des doublets conduit à la valeur $V_{(O, E)} = 15,5$ Å^3 et montre que la structure est relativement compacte : compacité comparable à celle du rutile où $V_{(O)} = 15,6$ Å^3.

Cependant l'empilement des atomes d'oxygène et des paires E ne peut être décrit simplement comme dans les nombreux cas cités par J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Åström (7).

(*) Séance du 22 mai 1978.

(1) M. Bertaud, *Thèse de Doctorat en Chimie*, Université de Bordeaux, 1974.
(2) G. Meunier, M. Bertaud et J. Galy, *Acta. Cryst*, B 30, 1974, p. 2834.
(3) G. Meunier et M. Bertaud, *Acta Cryst*, B 30, 1974, p. 2840.
(4) G. Meunier, C. Svensson et A. Carpy, *Acta Cryst*, B 32, 1976, p. 2664.
(5) B. K. Vainshtein et M. M. Stasova, *Kristallografiya*, 1, 1956, p. 311.
(6) S. Andersson et A. Åström, N.B.S., Special Publication, 364, *Solid State Chemistry* (*Proceedings of the 5th Material Research Symposium*, 1972, p. 3).
(7) J. Galy, G. Meunier, S. Andersson et A. Åström, *J. Solid State Chem.*, 13, 1975, p. 142.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S., B.P. n° 4142, 31030 *Toulouse cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Schéma de dégradation en milieu alcalin d'un carbamate herbicide, le N-phénylcarbamate d'isopropyle (prophame).* Note (*) de **Michel Bergon** et **Jean-Pierre Calmon**, transmise par M. Georges Champetier.

Des résultats cinétiques montrent que l'hydrolyse alcaline du « prophame » conduit à l'acide N-phénylcarbamique avec une compétition vraisemblable entre les mécanismes d'élimination-addition et d'addition-élimination.

The rate constants for the hydrolysis of isopropyl carbanilate (propham) were measured at 50°C (0.01 N < | NaOH | < 3.0 N). *When* $a_H \gg K_a$ ($pK_a = 15.0$ *at* 25°), *the slope of the plot of* log k_{obs} vs | OH^- | *is* 1.07; *this is consistent with two possible reaction mechanisms* (E1cB or $B_{Ac}2$) *for the alkaline hydrolysis of a carbamate function. The reactivity of propham is ten times higher than that of* N-*methylpropham, whose hydrolysis follows a* $B_{Ac}2$ *scheme. The Brönsted plot of* log k_{OH} *against the* pK_a *of the various leaving groups for a series of carbanilic acid esters suggests a likely competition between the* $B_{Ac}2$ *and* E1cB *mechanisms. The* E1cB *scheme involves the formation of phenyl isocyanate which is liable to be toxic to biological systems.*

Le « prophame » (carbanilate d'isopropyle) est une herbicide sélectif employé en postlevée et en prélevée. En raison de son activité antimitotique, il est largement utilisé en France, en association avec le « chlorprophame », comme antigerminatif pour la conservation des Pommes de terre ([1]).

Dans les sols, les carbanilates herbicides sont métabolisés avec rupture de la liaison carbamate et formation d'aniline, de gaz carbonique et d'alcool ([2]). Alors que chez les plantes l'hydroxylation du « prophame » sur les positions 2 et 4 du noyau aromatique et de la chaîne aliphatique est la principale voie du métabolisme [([3]), ([4])], chez les animaux on note parallèlement à la formation de métabolites hydroxylés 10 à 20 % de métabolites résultant de l'hydrolyse de la liaison carbamate [([5]), ([6])].

Bien que n'étant pas la voie de dégradation la plus couramment rencontrée, il nous a paru intéressant d'étudier le mécanisme d'hydrolyse alcaline du « prophame » qui peut conduire, comme l'indique le schéma ci-dessous ([7]) à une formation d'isocyanate qui est un composé toxique pour les chaînes biologiques. Une telle réaction peut, en pratique, être rencontrée au cours du pelage chimique de pommes de terre dans des solutions de soude caustique à 12 % ([8]).

$$C_6H_5NHCOOiPr \underset{}{\overset{Ka}{\rightleftharpoons}} C_6H_5\bar{N}COOiPr \rightarrow C_6H_5N{=}C{=}O + iPrO^- \xrightarrow{\text{rapide}} C_6H_5NHCOO^- + iPrO^-$$

(E1cB)

$$C_6H_5NHCOOiPr \underset{k_{-2}}{\overset{k_2OH^-}{\rightleftharpoons}} C_6H_5NH{-}C(OH)(O^-){-}OiPr \longrightarrow C_6H_5NHCOO^- + iPrO^-$$

($B_{Ac}2$)

La forte réactivité de l'isocyanate dans l'eau ne nous permet pas d'envisager sa mise en évidence dans le milieu réactionnel. Nous nous sommes donc proposé d'aborder une étude cinétique afin de préciser, parmi les deux schémas réactionnels possibles, E1cB ou $B_{Ac}2$, celui qui est suivi par le « prophame ».

Les constantes de vitesse d'hydrolyse sont mesurées par spectrophotométrie ultraviolette à 50°C pour des concentrations en soude variant de 0,01 à 3 N. Les résultats montrent que la réaction est du premier ordre par rapport au « prophame ». Sur la figure 1 nous représentons en fonction de la concentration en ions hydroxyle la variation, sous forme de logarithme, des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre k_{obs}. La droite obtenue, de pente 1,07, est en accord dans le cas où l'activité a_H est très supérieure à la constante d'acidité K_a avec les lois de vitesse correspondant respectivement aux mécanismes E1cB et $B_{Ac}2$. Dans le cas où a_H est

$$k_{obs} = \frac{k_1 K_a}{K_a + a_H} \quad \text{et} \quad k_{obs} = \frac{k_2 K_e}{K_a + a_H}.$$

très inférieur à K_a, le palier qui doit suivre la partie linéaire n'a pu être atteint car il se situe

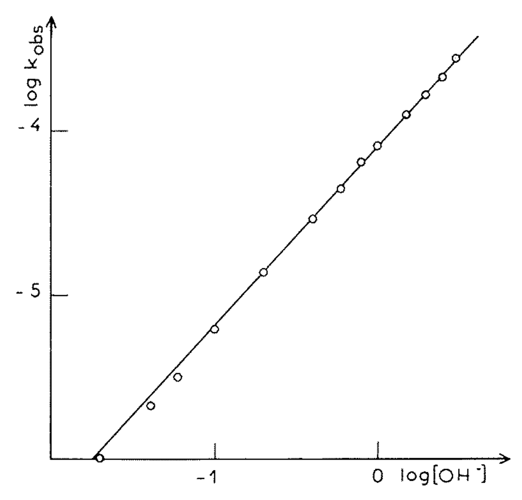


Fig. 1. — Variation du logarithme de la constante de vitesse expérimentale k_{obs} en fonction de la concentration en ions hydroxyle pour l'hydrolyse du prophame à 50°C.

dans une zone à trop fortes concentrations en ions OH^-, supérieures à 10 N, où il ne nous a pas été possible d'obtenir des résultats significatifs. Ceci s'explique par la valeur élevée du pK_a du « prophame », 15,0, que nous avons déterminée à 25°C, selon une méthode dite des droites concourantes mise au point par l'un de nous ([9]). Les critères mécanistiques, entropie d'activation et effet isotopique, dont nous avons précisé récemment l'utilité dans cette partie de courbe ([10]), n'ont donc pu être utilisés pour lever l'ambiguïté existant entre les deux schémas E1cB et $B_{Ac}2$.

Devant les difficultés rencontrées pour préciser le mécanisme, nous avons cherché à comparer les résultats cinétiques de l'hydrolyse du « prophame » à ceux d'un composé de structure voisine, le « N-méthyl prophame » qui doit conduire aux produits d'hydrolyse suivant un processus bimoléculaire $B_{Ac}2$. La structure de ce composé ne diffère du premier que par la substitution du proton acide par un groupe méthyle qui élimine la possibilité de formation de l'anion mis en jeu dans le schéma E1cB. Pour cette étude comparative nous avons déterminé à 25°C, à partir des constantes de vitesse du pseudo-premier ordre k_{obs} mesurées pour quatre concentrations en soude comprises entre 0,1 et 1 N, les constantes bimoléculaires $k_{OH} = k_{obs}/|OH^-|$ du « prophame » ($k_{OH} = 7,74 . 10^{-6} s^{-1} . l . mole^{-1}$) et du

« N-méthylprophame » ($k_{OH} = 7{,}57 . 10^{-7} s^{-1} . l . mole^{-1}$). Le « prophame » est donc dix fois plus réactif que le « N-méthylprophame ». Cette même différence de réactivité a été notée entre le carbanilate d'éthyle et son homologue N-méthylé ([11]). Si les composés s'hydrolysent suivant le même mécanisme, la diminution de réactivité observée est attribuable aux effets polaires et stériques du groupement méthyle; elle peut être évaluée à partir du rapport des constantes de vitesse d'hydrolyse du propianate d'éthyle et du méthyl-2 propianate d'éthyle.

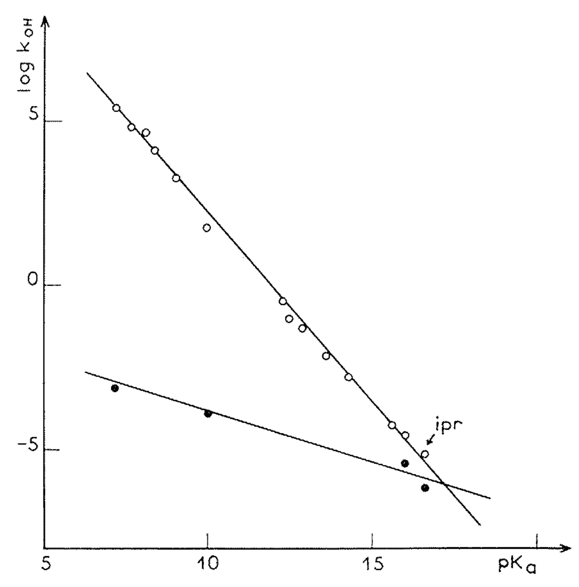


Fig. 2. — Relation de Brönsted log k_{OH} en fonction du pK_a du groupe partant pour l'hydrolyse de N-phénylcarbamates (○) et de N-méthyl N-phénylcarbamates (●) à 25°C.

Ce rapport, de valeur 4 ([12]), inférieur de plus de moitié à celui observé pour les carbamates, ne nous permet pas d'en conclure que l'hydrolyse du « prophame » suit exclusivement le schéma $B_{Ac}2$.

Par ailleurs, pour différencier les mécanismes E1cB et $B_{Ac}2$ il a été proposé diverses corrélations entre la réactivité du substrat et des effets structuraux du groupe partant. Parmi celles-ci, la droite de Brönsted relie le logarithme de la constante bimoléculaire k_{OH} au pK_a du groupe partant, paramètre qui reflète assez bien le changement de structure. Ainsi, la pente β de la droite de Brönsted est caractéristique du mécanisme mis en jeu, elle est de l'ordre de $-1{,}30$ pour un schéma E1cB et d'environ $-0{,}25$ pour un schéma $B_{Ac}2$ ([11]). Pour appliquer cette relation au « prophame » et au « N-méthylprophame », nous avons pris la valeur de 16,57 pour le pK_a du propanol-2, obtenu à partir de la corrélation pK_a (RCH_2OH) $= -1{,}316\ \sigma^*$ (R) $+ 15{,}74$ applicable aux alcools secondaires ([13]). La figure 2 montre que le point correspondant au prophame se situe sur la droite de Brönsted de pente $-1{,}30$ relative au mécanisme E1cB proposé pour les N-phénylcarbamates alors que la position du « N-méthylprophame » est en bon accord avec le schéma $B_{Ac}2$ d'hydrolyse des esters du *p*-nitrophényle, de phényle et d'éthyle de l'acide N-méthylcarbanilique ([11]). Bien que le « prophame » se situe sur la droite des composés s'hydrolysant selon un processus

E1cB, il nous semble difficile, étant donné sa position proche de la convergence des deux droites, de ne pas envisager une compétition entre les deux mécanismes comme cela a été fait pour le carbanilate d'éthyle [11].

(*) Séance du 17 mars 1978.

(1) P. C. Marth et E. S. Schultz, *Amer. Potato Jnl.*, 29, 1952, p. 268.
(2) D. D. Kaufman, *J. Agric. Food Chem.*, 15, 1967, p. 582.
(3) G. G. Still et R. E. Mansager, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 3, 1973, p. 289.
(4) A. A. Zurquiyah, L. S. Jordan et V. A. Jolliffe, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 6, 1976, p. 35.
(5) G. D. Paulson, M. M. Doktor, A. M. Jacobsen et R. G. Zaylskie, *J. Agric. Food Chem.*, 20, 1972, p. 867.
(6) G. D. Paulson, A. M. Jacobsen, R. G. Zaylskie et V. J. Feil, *J. Agric. Food Chem.*, 21, 1973, p. 804.
(7) A. Williams, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1972, p. 808.
(8) P. H. Martens, L. Nys, R. Biston et J. Fraselle, *Bulletin des Recherches Agronomiques de Gembloux*, 6, 1971, p. 127.
(9) P. Maroni et J. P. Calmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 519.
(10) M. Bergon et J. P. Calmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1976, p. 797.
(11) A. Williams, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1973, 1244.
(12) G. Davies et D. P. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 339.
(13) S. Takahashi, L. A. Cohen, H. K. Miller et E. G. Peake, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 1205.

Laboratoire de Chimie organique biologique et de Physicochimie du Sol,
École nationale supérieure agronomique,
Institut national polytechnique de Toulouse, 145, *avenue de Muret*, 31076 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation des (hydroxyphényl-2) sulfures comme échangeurs d'ions liquides pour l'extraction des métaux courants.* Note (*) de **Mohamed El Maoui** et **Jean Talbot**, présentée par M. Henri Normant.

Le phényl-(hydroxyphényl-2) sulfure I et le tétrahydrofurfuryl-(hydroxyphényl-2) sulfure II semblent être des agents d'extraction spécifiques du zinc, du mercure et du plomb.
Leur pouvoir extracteur dépend du diluant, l'extraction diminue dans l'ordre suivant : octanol-1 > benzène > acétate de pentyle > tétrachloro-1 . 1 . 2 . 2 éthane.

The phenyl (2-hydroxyphenyl) sulfide: I, and the tetrahydro (2-hydroxyphenyl) sulfide: II seem to be specific for the extraction of zinc, cadmium, mercury and lead. The extraction depends on the nature of the dilutant, it decreases in the following order: 1 octanol > benzene > pentyl acetate > 1,1,2,2-tetrachloroethane.

Introduction. — Dans une Note précédente ([1]), nous avions décrit les synthèses et déterminé les propriétés physiques du phényl-(hydroxyphényl-2) sulfure I et du tétrahydrofurfuryl-(hydroxyphényl-2) sulfure II.

S OH I

S CH_2 O OH II

Nous avons montré que les diluants qui solubilisent le plus ces réactifs sont par ordre de solubilités décroissantes : le tétrachloro-1 . 1 . 2 . 2 éthane, l'acétate de pentyle, l'octanol-1 et le benzène. Nous nous intéressons maintenant à l'extraction des métaux courants, Fe, Cu, Co, Ni, Sn, Pb, Mn, Zn, Cd, et Hg à l'aide de I et de II 0,02 molaires dans ces diluants.

Mode opératoire. — 5 ml de réactif 0,02 molaire dans l'un des diluants sont mis en présence de 5 ml de solution aqueuse de sel métallique ayant une concentration comprise entre 10^{-4} et 2.10^{-3} mole/l. Les sels utilisés sont des sulfates ou des chlorures, excepté le plomb pour lequel nous avons dû utiliser le nitrate. Le pH de la phase aqueuse est ajusté chaque fois à l'aide de NaOH et de l'acide correspondant. L'agitation à température ambiante est menée pendant 20 mn à l'aide d'un agitateur « Prolabo » réglé sur la force 7. Le dosage des métaux est effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Résultats. — Les figures 1 et 2 représentent les courbes donnant le pourcentage de métal extrait en fonction du pH pour le dérivé I 0,02 molaire dans le benzène ou dans l'octanol-1. Les figures 3 et 4 sont relatives au composé II pris dans les mêmes conditions.

Dans l'acétate de pentyle, I et II extraient à peu près de la même façon; le mercure est bien extrait, le palier correspond à une extraction de 70 % de métal et il débute à pH 1. Le zinc et le cadmium sont très faiblement extraits à pH 7, les autres métaux ne sont pas du tout extraits.

Dans le tétrachloro-1 . 1 . 2 . 2 éthane, l'extraction est limitée au mercure et elle demeure très faible.

Discussion. — Les résultats observés illustrent bien les lois connues selon lesquelles le pouvoir extracteur diminue quand le coefficient de partage augmente.

Nous notons particulièrement le fait que le fer trivalent et le cuivre divalent ne sont pas extraits et que le zinc et le cadmium sont parfois extraits à partir de milieux relativement acides. L'extraction du plomb est également intéressante, puisque nous remarquons que

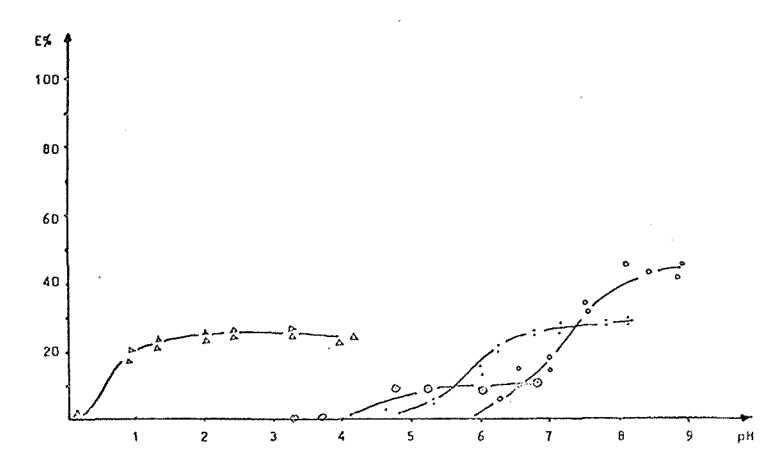


Fig. 1. — Extraction de quelques métaux à l'aide du phényl (hydroxyphényl-2) sulfure 0,02 M dans le benzène : —△—△—, Hg; —⊙—⊙—, Co; —○—○—, Cd; — · — · — · —, Zn.

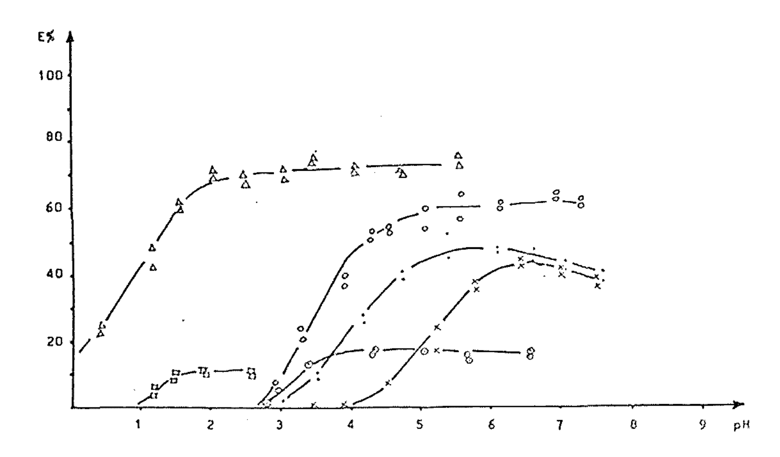


Fig. 2. — Extraction de quelques métaux à l'aide du phényl (hydroxyphényl-2) sulfure 0,02 M dans l'octanol-1 : —△—△—, Hg; —□—□—, Sn; —○—○—, Cd; — · — · — · —, Zn; — × — × —, Pb; —⊙—⊙—, Co.

celui-ci est extrait par le dérivé tétrahydrofurfuryle à la fois quand le diluant est l'octanol-1 ou le benzène, alors qu'il n'est extrait par le dérivé phényle que si le diluant est l'octanol-1. Celà est dû au fait que Pb^{2+} a une coordination 6. Deux molécules d'eau peuvent occuper les deux coordinations libres et rendre ainsi le chélate insoluble en phase organique. Ce chélate est extrait si le diluant est l'octanol-1; il n'est pas extrait dans le benzène qui a un moment

dipolaire nul et qui ne peut pas remplacer les deux molécules d'eau utilisées. Dans le cas du composé II, l'extraction dans le benzène a quand même lieu parce que le groupe tétrahydrofuranne entre dans la formation du complexe.

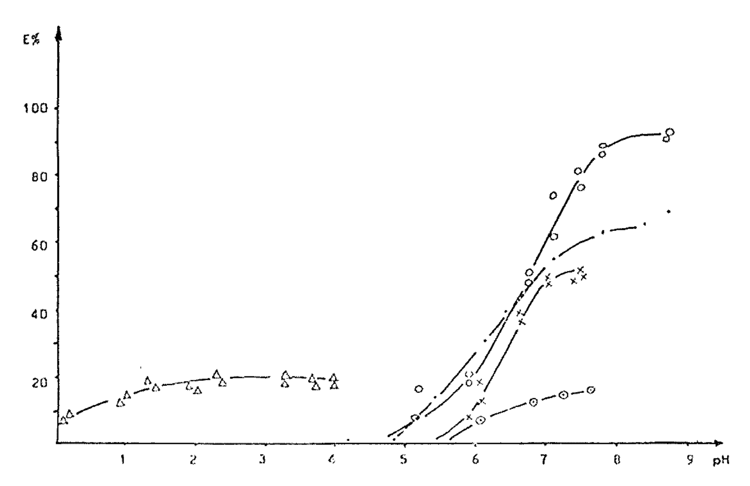


Fig. 3. — Extraction de quelques métaux
à l'aide du tétrahydrofurfuryl (hydroxyphényl-2) sulfure 0,02 M dans le benzène :
—△—△—, Hg; —○—○—, Cd; — · — · —, Zn; —⊙—⊙—, Co; —×—×—, Pb.

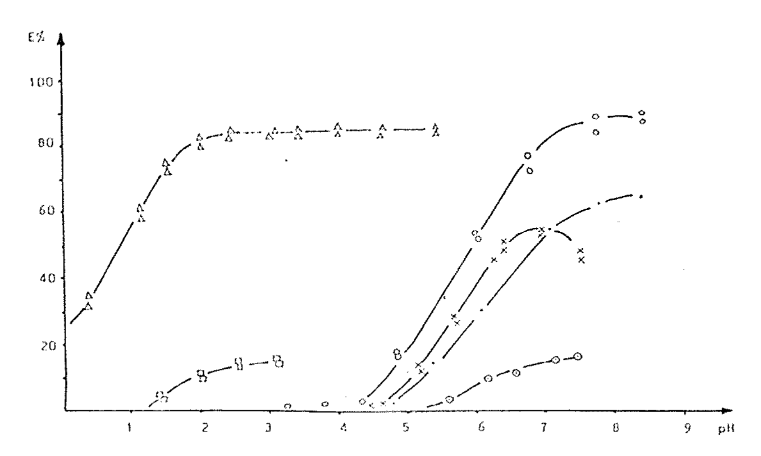


Fig. 4. — Extraction de quelques métaux
à l'aide du tétrahydrofurfuryl (hydroxyphényl-2) sulfure 0,02 M dans l'octanol-1 :
△ △, Hg; □ □—, Sn; —○—○—, Cd; — · — · —, Zn; —×—×—, Pb; —⊙—⊙—, Co.

Conclusion. — Parmi les cations suivants : Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+} et Pn^{2+}, seul Hg^{2+} est extrait si les composés I et II sont dilués dans le tétrachloro-1.1.2.2 éthane ou dans l'acétate de pentyle. Par contre dans l'octanol-1 et dans le benzène, Zn^{2}, Cd^{2+}, Hg^{2+} et dans une certaine mesure Pb^{2+} sont bien extraits.

L'étude des (hydroxyphényl-2) sulfures est intéressante sur le plan théorique puisqu'elle nous a permis de mettre en évidence trois points importants qui sont :
- l'affinité du soufre vis-à-vis du zinc, du cadmium et du mercure;
- l'influence de la nature du diluant sur l'extraction;
- l'influence de la structure du chélate sur l'extraction.

(*) Séance du 23 janvier 1978.

(1) M. El Maoui, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 667.

M. El M. : *Faculté des Sciences et Techniques de Monastir, Monastir, Tunisie;*
J. T. : *Laboratoire de Corrosion et Génie chimique, E.N.S.C.P., Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des esters, cétones et alcools vinylcyclopropaniques par migration de la double liaison cyclopropénique ou cyclopropylidénique.* Note (*) de

Maurice Vincens, Claude Dumont et **Michel Vidal,** présentée par M. Henri Normant.

Le traitement en milieu basique des esters, cétones et alcools α-cyclopropéniques ou α-cyclopropylidéniques conduit de manière spécifique aux dérivés vinylcyclopropaniques dans lesquels le groupe alkyle et le groupement fonctionnel présentent toujours une relation *trans*. Les attributions de configurations relatives à ces dérivés sont fondées sur l'étude, en RMN, des glissements induits par Eu $(dpm)_3$ et sur la détermination des valeurs des constantes de couplage.

The treatment of α-cyclopropene or α-methylecyclopropane esters, ketones and alcohols in basic medium specifically leads to vinylcyclopropane compounds in which the alkyl group and the functional groups always show a trans *relation. The attributions of the relative configurations to these compounds are grounded on the study in* NMR, *of the shifts induced by* Eu $(dpm)_3$ *and on the determination of the values of all the coupling constants.*

La détermination des configurations relatives des alcools secondaires α-cyclopropéniques et α-cyclopropylidéniques nous a conduits, dans une première étape, à envisager la synthèse des esters, cétones et alcools vinylcyclopropaniques par migration de la double liaison du cycle propénique ou du cycle propylidénique.

La migration exocyclique de la double liaison cyclopropénique en milieu basique a fait l'objet de nombreuses études, le dérivé cyclopropylidénique *trans* est généralement obtenu avec d'excellents rendements [([1]) à ([5])]. Par ailleurs, bien qu'il soit connu que l'acidité des protons allyliques des alkylidènecyclopropanes permette d'induire la migration de la double liaison le long de la chaîne hydrocarbonée ([6]), la littérature ne mentionne que quelques exemples d'isomérisation de composés cyclopropylidéniques en vinylcyclopropanes. Cette réaction de migration de la double liaison a été observée au cours des réactions d'élimination en milieu basique chez les dichloro-1.1 cyclopropanes [([7]), ([8])]. Nous résumerons ici les résultats que nous avons obtenus dans le cas des cétones, esters, alcools α-cyclopropéniques et α-cyclopropylidéniques.

Résultats. — Maintenus pendant 60 h dans une solution-suspension de potasse dans le *n*-butanol (8 M) portée à une température comprise entre 170 et 180°C, les esters cyclopropéniques **1** et **2** ou le mélange des acides cyclopropylidéniques **5-6** et **7-8** (70 % de E et 30 % de Z) conduisent après traitement par le diazométhane aux vinylcyclopropanecarboxylates de méthyle. Les esters dans lesquels le substituant R et le groupement fonctionnel présentent une relation *cis* n'ont pas été détectés dans le mélange réactionnel.

R	X				
Et	CO_2ME	**1**	**5** + **6**	**13**	**14**
tBu	CO_2Me	**2**	**7** + **8**	**15**	**16**
Et	COMe	**3**	**9** + **10**	**17**	**18**
Et	CH_2OH	**4**	**11** + **12**	**19**	**20**

L'isomérisation de la cétone cyclopropénique **3** ou du mélange des composés carbonylés **9-10** (55 % de E, 45 % de Z) en cétones vinylcyclopaniques est quantitative pour un temps de réaction de 20 mn lorsqu'on utilise, comme milieu isomérisant, une solution 4 M d'amidure de sodium dans le HMPT à 80°C. L'isomérisation totale de ces dérivés a également été réalisée par le tertiobutylate de potassium dans le DMSO à 80°C.

Les proportions des isomères obtenus dans tous les cas étudiés sont reportés dans le tableau I.

TABLEAU I

Proportion des isomères cis *et* trans *obtenus en milieu basique*

Composés traités	**1** ou **5 + 6** (%)	**2** ou **7 + 8** (%)	**3** ou **9 + 10** (%)	**3** ou **9 + 10** (%)	**4** (%)
R.	Et (*c*)	tBu (*c*)	Et (*a*)	Et (*b*)	Et (*b*)
[structure : cyclopropane, R et vinyle, X]	52	58	23	31	25
[structure : cyclopropane, R et vinyle, X]	48	42	77	69	75

Conditions expérimentales de l'isomérisation :

(*a*) amidure de sodium-HMPT à 80°C;

(*b*) amidure de sodium-DMSO à 80°C;

(*c*) potasse - *n*-butanol à 170°C.

ATTRIBUTION DE STRUCTURE. — Ces attributions sont fondées sur l'étude des dérivés vinylcyclopropaniques par spectrophotométrie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire.

En infrarouge, les groupements fonctionnels alcool, cétone et ester sont caractérisés respectivement par les bandes d'absorption situées à 3 400, 1 700 et 1 720 cm^{-1} environ. Les vibrations $\nu(=CH) \simeq 3\,075$ cm^{-1}, $\nu(C=C) \simeq 1\,625$ cm^{-1} et $\delta'(=CH)$ vers 905 cm^{-1}, sont en accord avec la présence d'un groupe vinyle. La bande de faible intensité qui se présente souvent sous la forme d'un épaulement vers 2 900-3 000 cm^{-1} est attribuée aux vibrations $\nu(C-H)$ d'un cycle propanique.

En résonance magnétique nucléaire, les déplacements chimiques et les valeurs de constantes de couplages confirment les données spectrographiques infrarouge. Les protons vinyliques qui résonnent entre $\delta = 4{,}80 . 10^{-6}$ et $\delta = 5{,}80 . 10^{-6}$ forment un système ABC que nous avons pu analyser en ajoutant à la solution du substrat dans CCl_4, un chélate de terre rare ($Eu(dpm)_3$) en concentration variable selon le terme étudié. On obtient alors un système AMX analysable au premier ordre. Les couplages obtenus (17, 10 et 1,7 Hz environ) sont caractéristiques d'un groupe vinyle dans lequel les protons présentent les

relations *trans*, *cis* et *gem*. L'analyse de l' | éthyl-2 vinyl-3 cyclopropyl (1 R*, 2 S*, 3 S*) | méthanol **19** conduit, à 250 MHz, à un système AMX analysable au premier ordre. Les valeurs obtenues (tableau III) sont en parfait accord avec celles indiquées précédemment.

TABLEAU II

Pentes des courbes $\delta i = f(C_{Eu}/C_0S)$ *des vinylcyclopropanes en solution dans* CCl_4 (*pour les composés* **13** *à* **16** : $C_0S = 3{,}4.10^{-2}$ mole.l^{-1} *pour* **17** *et* **18** $C_0S = 2{,}1.10^{-2}$ mole.l^{-1}). δ_i *en hertz; appareil :* « Hitachi Perkin-Elmer R-24 A ».

Composés	R: CH_3	R: CH_2	H_A	H_B	H_C	H_1	H_2	H_3	X
13 [3 S ([a])]........	99	167	1 757	110	300	886	1 220	532	1 200 (Me)
14 [3 R ([a])].......	97	180	256	83	83	832	992	1 206	915 (Me)
15 [3 S ([a])]........	140	–	840	42	252	890	952	540	896
16 [3 R ([a])].......	147	–	196	30	35	770	< pente <	1 282	868
17 [3 S ([a])]........	110	190	1 040	122	270	642	~ 780	455	880
18 [3 R ([a])].......	98	170	245	100	100	700	> 700	> 700	950

TABLEAU III

Données RMN *du proton dans* CCl_4/TMS

Composés	δ (parties par million): X	δ (parties par million): R	J (Hz): H_1-H_2	H_1-H_3	H_2-H_3	H_A-H_B	H_A-H_C	H_B-H_C	H_3-H_4
13 [3 S ([a])]........	3,65	1,02 / ~ 1,40	5,2	9,0	–	10,0	17,3	1,8	10,4
14 [3 R ([a])].......	3,65	1,00 / 1,45	5,5	5,5	–	9,6	17,3	–	8,0
15 [3 S ([a])]........	3,65	0,98	5,5	8,6	5,7	10,3	17,5	–	9,0
16 [3 R ([a])].......	3,62	0,88	–	5,8	8,5	–	–	–	9,5
17 [3 S ([a])]........	2,15	0,98 / ~ 1,40	5,4	8,4	5,4	9,9	16,8	~ 1,9	8,8
18 [3 R ([a])].......	2,18	0,99 / ~ 1,40	5,2	5,2	–	10,2	18,6	~ 2,0	8,0
19 [3 S ([a])]........	3,40	0,98 / ~ 1,35	–	–	–	10,0	17,2	1,9	8,5
20 [3 R ([a])].......	3,35	0,96 / ~ 1,35	–	–	–	10,0	17,0	1,9	9,0

([a]) Dans le cas des composés **13**, **15**, **16**, **19**, **20** les protons $H_{A, B, C}$ sont analysables, au premier ordre. Les glissements de ces protons sont respectivement : δH_A (10^{-6}) = 5,78, 5,65, 5,70, 5,50, 5,40. δH_B (10^{-6}) = 5,17, 5,23, 5,18, 5,05, 5,10. δH_C (10^{-6}) = 4,98, 5,00, 4,96, 4,95, 5,00. Les protons $H_{1, 2, 3}$ non analysables en l'absence de Eu (dpm)$_3$ résonent entre 1,20 et $2{,}20.10^{-6}$.

La relation *cis* ou *trans* par rapport au cycle, des protons cyclopropaniques H_1, H_2, H_3, a pu être établie à partir des glissements induits par un chélate de terres rares (Eu(dpm)$_3$) d'une part et la détermination des valeurs des constantes de couplage d'autre part.

Les pentes Δ (Eu) des droites $\delta_i = f(C_{Eu}/C_0\, S)$, à faible concentration de Eu (dpm)$_3$ ajouté à la solution de substrat dissous dans CCl_4, sont caractéristiques, selon Demarco ([9]), d'un site donné. Ces pentes sont indiquées dans le tableau II.

L'examen de ces valeurs permet sans ambiguïté de définir la relation *cis* ou *trans* du groupe vinyle ou du radical alkyle par rapport au groupement fonctionnel : en position *cis*, ces groupes subissent un glissement induit supérieur à celui observé pour une relation *trans*. Par ailleurs, cette étude permet de distinguer tous les protons cyclopropaniques $H_{1, 2, 3}$. Les valeurs expérimentales des constantes de couplages (tableau III), confirment les attributions de structures fondées sur les glissements induits par Eu (dpm)$_3$. Les constantes $^3J_{vic\ trans}$ restent dans tous les cas de l'ordre de 5,5 Hz alors que les valeurs de constantes $^3J_{vic\ cis}$ sont toujours supérieures à 8 Hz. Ces valeurs ne laissent aucune ambiguïté quant aux relations *trans* ou *cis* de ces protons cyclopropaniques.

(*) Séance du 3 avril 1978.

([1]) R. KOSTER, S. ARORA et P. BINGER, *Angew. Chem.*, Intern. Ed., 1969, p. 205.

([2]) M. VIDAL, M. VINCENS et P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 665 et références citées.

([3]) G. L. CLOSS, *Advances in Alicyclic Chemistry*, Academic Press, New York, 1966.

([4]) M. BERTRAND et H. MONTI, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 998.

([5]) M. VINCENS, C. DUMONT et M. VIDAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2811.

([6]) G. L. OSBORN, T. C. SHIELDS, B. A. SHOULDERS, J. F. KRAUSE, H. V. CORTEZ et P. D. GARDNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3158.

([7]) W. E. BILLUPS, T. C. SHIELDS, W. Y. CHOW et N. C. DENO, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 3676 et références citées.

([8]) W. E. BILLUPS, J. H. CROSS et A. J. BLAKENEY, *J. Org. Chem.*, 40, 1975, p. 1848.

([9]) P. V. DEMARCO, T. K. ELZEY, R. B. LEWIS et E. WENKERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5734 et 5737.

Laboratoire de Chimie organique,
Université scientifique et médicale de Grenoble, B.P. n° 53, Centre de tri, Grenoble Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la nature et de la position de substituants dans une nouvelle méthode de synthèse de β-flavanols et de flavanones.* Note (*) de **Michel Flammang, Denise Frédéric** et **Camille-Georges Wermuth,** présentée par M. Henri Normant.

La cyclisation réductive d'hydroxy-2′ chalcones réalisée à l'aide de borohydrure de sodium conduit sélectivement aux β-flavanols. Les rendements dépendent essentiellement de la nature et de la position de substituants présents sur le groupement arylidène des chalcones de départ.

Les flavanones correspondantes sont obtenues par oxydation douce des β-flavanols à l'aide du système diméthylsulfoxyde-anhydride acétique. Cette méthode n'est pas utilisable lorsque le flavanol possède un hydroxyle phénolique.

Reductive cyclization of 2′-hydroxychalkones by sodium borohydride selectively leads to β-flavanols. Yields chiefly depend on the nature and the position of the substituents which are present in the arylidene group of the starting chalkones.

The flavanones result from a smooth dimethylsulfoxide-acetic anhydrid oxydation of the corresponding β-flavanols. This method cannot be used when the flavanol is substituted by a phenolic hydroxy group.

La voie d'accès habituelle au β-flavanol **2** consiste en une réduction de la flavanone **3** résultant d'une cyclisation au départ d'hydroxy-2′ chalcone. Cette dernière fait généralement appel à des conditions expérimentales drastiques : milieux très acides ou très alcalins [(1) à (5)], réaction en tube scellé (6) et, dans certains cas, elle est réalisée avec des rendements peu élevés. Aucune des méthodes publiées ne permet le passage direct d'hydroxy-2′ chalcone **1** au β-flavanol **2**.

Ces observations nous avaient conduits à proposer dans une publication antérieure (7) une voie de synthèse s'effectuant dans des conditions douces et utilisant le cheminement inverse : d'abord préparation du flavanol, puis celle de la flavanone. Cette méthode présente l'avantage d'éviter les inconvénients indiqués plus haut.

$$\mathbf{1} \xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{NaBH}_4} \mathbf{2} \xrightarrow[\text{Ac}_2\text{O}]{\text{DMSO}} \mathbf{3}$$

La réduction cyclisante des hydroxy-2′ chalcones **1**, réalisée à température ambiante en milieu hydrométhanolique par le borohydrure de sodium et en présence d'un demi-équivalent de soude, aboutit à la formation de flavanol **2** qui possède la configuration β (OH-4, Ar en position pseudo-équatoriale; H_1, H_2, H_4 en position pseudo-axiale) (7).

Les flavanones sont préparées facilement à température ambiante au départ des flavanols **2** par oxydation à l'aide d'un mélange diméthylsulfoxyde-anhydride acétique selon la méthode de Albright et Goldman (8).

Le mécanisme invoqué pour expliquer la formation stéréospécifique de flavanol **2** (7) nous a incités à rechercher les facteurs qui pouvaient limiter la généralisation de la méthode de synthèse proposée. Les hydroxy-2′ chalcones nécessaires ont été préparées selon les méthodes décrites [(9), (10)]. L'ensemble des résultats obtenus est rassemblé sous forme de tableau.

TABLEAU

Rendements en β-flavanols **2** *et flavanones* **3**

	1		2		3 (A)
	R	R′	Rdt (%)	F°C	Rdt (%)
a...........	H	2-OCH_3	60	99° (B) ([a])	75
b...........	H	3-OCH_3	78	128° (B) ([a])	75
c...........	H	4-OCH_3	78	150° (C) ([a])	80
d...........	H	2-Cl	60	107° (D) ([a])	80
e...........	H	3-Cl	72	93° (B) ([a])	78
f...........	H	4-Cl	70	118° (B) ([a])	78
g...........	H	3-NO_2	75	123° (E)	75
h...........	H	4-NO_2	45	127° (E)	70
i...........	H	2-OH	20	130° (E)	(F)
j...........	H	3-OH	40	153° (E)	(F)
k...........	H	4-OH	20	183° (E)	(F)
l...........	4′-OCH_3	2-OCH_3	62	52° (B) ([a])	75
m...........	4′-OCH_3	3-OCH_3	76	65° (B) ([a])	70
n...........	4′-OCH_3	4-OCH_3	80	80° (B) ([a])	75

(A) Constantes physiques identiques à celles rapportées dans la littérature.
([a]) Recristallisation : (B) méthanol-eau, (C) méthanol, (D) oxyde d'isopropyle-hexane.
(E) Chromatographie sur colonne de silice.
(F) Nombreux produits non identifiés.

Les rendements en β-flavanols **2** indiqués dans le tableau suggèrent que la cyclisation réductive observée est essentiellement dépendante de la nature et de la position du substituant R′. Ainsi lorsque l'hydroxychalcone **1** porte un substituant :

– *en position* 2 (**1** *a*, **1** *d*, **1** *i*, **1** *l*), l'influence simultanée des effets stériques et électrodonneurs conduit à une diminution du rendement réactionnel;

– *en position* 3 (**1** *b*, **1** *e*, **1** *g*, **1** *i*, **1** *m*), la nature et la présence de substituant ne semblent pas avoir d'influence sur le déroulement de la réaction;

– *en position* 4 (**1** *c*, **1** *f*, **1** *h*, **1** *k*, **1** *n*), seuls les substituants électrodonneurs puissants (R′ = OH en milieu alcalin, **1** *k*) ou fortement électroattracteurs (R′ = NO_2, **1** *h*) provoquent une chute de rendement en β-flavanol **2** correspondant.

Lorsque R′ est un groupement hydroxyle (**1** *i*, **1** *i*, **1** *k*), on note (même sous azote) la formation de nombreux produits secondaires colorés qui sont partiellement responsables de la chute notable de la quantité de flavanol recueilli.

Les rendements observés pour l'oxydation du β-flavanol **2** en flavanone **3** indiquent que la nature et la position du substituant R′ (exception R′ = OH) n'exercent qu'une très faible influence sur le déroulement de la réaction.

En conclusion, on peut affirmer que le rendement en β-flavanol au départ d'hydroxy-2′ chalcone dépend principalement de la présence et de la nature d'un substituant en positions 2 ou/et 4.

L'oxydation du β-flavanol **2** en flavanone **3** par le mélange diméthylsulfoxyde-anhydride acétique n'est pas utilisable lorsqu'un des noyaux aromatiques porte un groupement hydroxyle. Cependant, elle pourra constituer une voie de recours pour l'accès aux flavanones

dans le cas où la méthode habituelle conduira par exemple à de mauvais rendements (R' = Cl, 25 %) ([11]) ou s'avèrera laborieuse, telle la préparation de flavanones nitrées **3** *g* et **3** *h* qui sont obtenues en tube scellé avec un rendement de 50 % ([6]).

(*) Séance du 2 mai 1978.

([1]) St. W. KOSTANECKI, V. LAMPE et J. TAMBOUR, *Chem. Ber.*, 37, 1904, p. 788.

([2]) T. OYAMADA et T. KUKAWA, *J. chem. Soc. Japan*, 64, 1943, p. 1163.

([3]) F. L. CHEN et T. C. CHANG, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 148.

([4]) D. BRULE et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3657.

([5]) A. GROUILLER, P. THOMASSERY et H. PACHECO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3448.

([6]) VON L. REICHEL et G. HEMPEL, *Chem. Ber.*, 625, 1959, p. 184.

([7]) M. FLAMMANG et C. G. WERMUTH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 674; M. FIESER et L. F. FIESER, *Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley and Sons, 5, 1975, p. 600.

([8]) J. D. ALBRIGHT et L. GOLDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2416.

([9]) M. FLAMMANG, C. G. WERMUTH et H. DELASSUE, *Bull. Chim. ther.*, 5 , 1970, p. 431.

([10]) K. MATSUOKA, S. K. SHIKENJO, *Nippon Kagaku Zashi*, 80, 1959, p. 61; *Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 4490 h.

([11]) P. LI CHENG, P. FOURNARI et J. TIROUFLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2248.

Laboratoire de Chimie organique et thérapeutique (E.R.A. 393, C.N.R.S.), U.E.R. des Sciences pharmaceutiques, 3, rue de l'Argonne, 67083 Strasbourg Cedex.

FIN DU TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-SIXIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 286

MAI-JUIN 1978

SÉRIE C — SCIENCES CHIMIQUES

I. - PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Polarisation diélectrique

Chimie physique organique

Cinétique chimique

Chimie analytique

Chimie minérale

Chimie organique

II. — AUTEURS

D

E

F

G